



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VINÍCIUS CRISPIM LIMA DE BARROS CAETANO

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA: NOVA
ABORDAGEM NA DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM ÁGUA PRODUZIDA
POR CROMATOGRAPHIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

**MAGNETIC SOLID PHASE EXTRACTION: NEW APPROACH TO
DETERMINING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
(PAH) IN WATER PRODUCED BY HIGH PERFORMANCE LIQUID
CHROMATOGRAPHY**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VINÍCIUS CRISPIM LIMA DE BARROS CAETANO

**Extração em fase sólida magnética: nova abordagem na
determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
(HPA) em água produzida por cromatografia líquida de alta
eficiência**

Dissertação de mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão

Coorientador: Dra. Grazielle da Costa Cunha

***Magnetic solid phase extraction: new approach to determining
polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water produced by
high performance liquid chromatography***

*Master dissertation presented to the
Graduate Programm in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C127e Caetano, Vinícius Crispim Lima de Barros
Extração em fase sólida magnética: nova abordagem na
determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em
água produzida por cromatografia líquida de alta eficiência / Vinícius
Crispim Lima de Barros Caetano ; orientadora Luciane Pimenta
Cruz Romão. – São Cristóvão, 2018.
88 f.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2018.

1. Hidrocarbonetos. 2. Indústria petrolífera. 3. Gás - Indústria.
4. Adsorção. I. Romão, Luciane Pimenta Cruz, orient. II. Título.

CDU 547.6



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Vinícius Crispim Lima de Barros
Caetano, apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal de
Sergipe em 30/11/2017.

Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Sandro Navickiene
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Thiago Rodrigues Bjerk
- Universidade Tiradentes -

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, fonte de sabedoria e inspiração, que me permitiu a realização deste sonho, dando-me força e coragem para enfrentar os obstáculos que foram surgindo em minha caminhada, sua presença onipotente a me amparar em todas as circunstâncias foi imprescindível para alcançar esta conquista.

À minha mãe, Dinalva, pelo imenso amor e esforços realizados para comigo em toda vida. Ao meu pai, Wilson, pelos ensinamentos da vida. Às minhas irmãs, Gracyanne, Natália e Brisa que tenho eterno amor, carinho e admiração. À minha namorada Gabriela pelo carinho, companheirismo e apoio em todas as etapas deste trabalho.

A Luciane Romão, por ter sido mais que uma orientadora, pela sua dedicação, disposição, paciência e ensinamentos que foram transmitidos a mim, juntamente com Grazielle Cunha, que me acolheu e me deu a honra de poder desfrutar de seus ensinamentos, devo tudo a vocês, orientadoras.

Aos meus amigos e família do LEMON, Luana, Daiane, Bruna, Jany, Iris, Rhayza, Jôse, Arnaldo, Nalbert, Thalles e agregados, Helio e Cley, pela honra de ter disfrutado momentos incríveis nessa jornada e por todo aprendizado adquirido nessa etapa. Ao LCP, e em especial a Luis Fabrício e Ewerton. Aos amigos Jaque, Rafa e Jessica e demais colegas e amigos do mestrado que tive o prazer da companhia.

Agradeço a todo corpo docente do PPGQ da UFS em especial aos Prof. Dr. Marcelo e Prof. Dr. Sandro por todos ensinamentos, e a todos os funcionários por subsidiarem o conhecimento científico.

À CAPES, pelo custeio do projeto e pela bolsa concedida.

Obrigado!

RESUMO

A indústria de petróleo e gás produz grandes quantidades de água produzida (AP), que é um efluente complexo, sendo que um dos seus principais constituintes são os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), os quais apresentam elevada toxicidade. Assim, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver e validar um método de determinação de HPA (Benzo(a)Antraceno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)Pireno e Dibenzo(ah)Antraceno) em AP utilizando a extração em fase sólida magnética (MSPE) e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência. Foram sintetizados três novos adsorventes FeCt (com cloreto férrico e água com alto teor de MON), FeCc (com cloreto férrico, água destilada e bagaço de coco) e FeSt (com sulfato férrico e água com alto teor de MON). A difração de raios X e a espectroscopia de infravermelho confirmaram a obtenção dos materiais híbridos. As melhores condições de extração foram obtidas em banho de ultrassom como mecanismo de agitação, com tempo estipulado em 2,5 min para a adsorção e 2,5 min para a dessorção, utilizando 10 mL de acetato de etila como extrator e 20 mg do híbrido FeSt. Os valores de recuperação dos HPA variaram de 84,3 – 92,3 %. A capacidade de reutilização do material foi avaliada e os resultados apresentaram ótima recuperação com até 4 ciclos de adsorção/dessorção. A metodologia proposta foi aplicada em duas amostras de AP e os valores de recuperação para a amostra de APP1 (água produzida poço 1), enriquecida com 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, foram de 81 – 104 %, sem a presença do padrão do B(a)P, e a concentração dos HPA na amostra variou de 0,63 – 1,66 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o APP1, e de 0,54 – 1,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o APP2 (água produzida poço 2). A validação do método foi realizada para os parâmetros: linearidade, com o coeficiente de correlação (r) acima de 0,9943 no intervalo de 0,5 - 25 $\mu\text{g L}^{-1}$; exatidão e precisão, com valores de recuperação entre 98,2 - 108,9 % e coeficiente de variação 0,64 - 6,72 % para os níveis de concentração 3, 8 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ (n=3), respectivamente. Os limites de detecção (LD) variaram entre 0,012 a 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de quantificação (LQ) entre 0,036 a 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; Água produzida; Adsorvente híbrido magnético; Extração em fase sólida magnética.

ABSTRACT

The oil and gas industry produces huge amounts of produced water (PW), a complex effluent. This product is one of the main constituents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), which exhibit high toxicity. Therefore, this study aims at developing and validating a method for determining PAH (Benz(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, and Dibenzo (a,h)anthracene) in PW by using magnetic solid phase extraction (MSPE) and high-performance liquid chromatography with fluorescence detector. We synthesized three new adsorbents: FeCt (with ferric chloride and water rich in natural organic matter); FeCc (with ferric chloride, distilled water, and coconut husk), and FeSt (with ferric sulfate and water rich in natural organic matter). The x-ray diffraction and infrared spectroscopy confirmed obtaining the hybrid materials. The best extraction conditions were obtained by using ultrasonic cleaning as a mixing mechanism with time set to 2.5 minutes for adsorption and 2.5 minutes for desorption, using 10 mL of ethyl acetate as an extractor and 20 mg of hybrid FeSt; the values of PAH recovery varied from 84.3 to 92.3 %. The capacity of reusing the material was assessed and the results exhibited a great recovery with up to 4 cycles of adsorption/desorption. The methodology we propose was applied to two PW samples. The recovery values for samples PWW1 (produced water at well 1) enriched with $100\mu\text{g L}^{-1}$ were of 81 – 104%, without the presence of B(a)P standard. As for the PAH concentrations in the sample, they varied from 0.63 to $1.66\mu\text{g L}^{-1}$ for PWW1 from 0.54 to $1.62\mu\text{g L}^{-1}$ for PWW2 (produced water at well 2). The validation of the method was performed for the following parameters: linearity, which exhibits a correlation coefficient (r) above 0.9943 within the interval of 0.5 - $25\mu\text{g L}^{-1}$; accuracy and precision, with recovery values between 98.2 – 108.9 %, and coefficient of variation 0.64 – 6.72 % for the concentration levels of 3.8 and $15\mu\text{g L}^{-1}$ (n=3), respectively. LODs varied from 0.012 and $0.02\mu\text{g L}^{-1}$ and LOQs, from 0.036 to $0.06\mu\text{g L}^{-1}$.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Produced water; Hybrid magnetic adsorbent; Magnetic solid phase extraction.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	4
1.2	Água produzida (AP)	7
1.3	Extração em fase sólida	10
1.4	Extração em Fase Sólida Magnética.....	12
1.5	Materiais Híbridos Magnéticos	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	Coleta e pré-tratamento	18
3.1.1	Água com alto teor de MON	18
3.2	Padrões analíticos e reagentes químicos.....	18
3.3	Preparo das soluções dos HPA	18
3.4	Síntese dos materiais híbridos	19
3.4.1	Síntese do material híbrido FeCt	19
3.4.2	Síntese do material híbrido FeCc	19
3.4.3	Síntese do material híbrido FeSt	19
3.5	Caracterização das amostras.....	20
3.5.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	20
3.5.2	Análise da área superficial.....	20
3.5.3	Difração de raios X	20
3.6	Condições cromatográficas de análise.....	21
3.7	Estudo de adsorção	21
3.8	Estudo de dessorção.....	22
3.9	Reutilização do adsorvente	22
3.10	Extração em fase sólida.....	22

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Caracterização da MON.....	24
4.2	Caracterização da Ferrita de Cobalto.....	24
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	24
4.2.2	Difração de raios X	27
4.2.3	Área superficial	29
4.3	Otimização das condições cromatográficas	30
4.4	Avaliação da capacidade adsortiva dos materiais híbridos	36
4.5	Tipo de agitação.....	39
4.6	Tempo de adsorção/dessorção.....	41
4.7	Dessorção	44
4.8	Reutilização do material	45
4.9	Validação do Método Analítico	48
4.9.1	Linearidade.....	48
4.9.2	Exatidão e Precisão.....	49
4.9.3	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	51
4.10	Aplicação do método em amostra de água produzida	52
4.11	Extração em fase sólida.....	55
5	CONCLUSÃO	58
6	REFERÊNCIAS	60

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema proposto para a formação de HPA por meio da pirólise. Fonte: Adaptado de Lopes e Andrade (1996) [30].	4
Figura 2: Estrutura dos 16 HPA monitorados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Fonte: Adaptado de Meire <i>et al.</i> (2007) [35].	6
Figura 3: Etapas envolvidas na SPE. Fonte: Adaptado Campos <i>et al.</i> (2015) [53].	11
Figura 4: Representação esquemática das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE).	14
Figura 5: Espectros de infravermelho para FeCt, FeCc e FeSt.	26
Figura 6: Padrões de difração de raios X dos híbridos: FeCt, FeSt, FeCc e padrão ICSD CoFe_2O_4 .	28
Figura 7: Híbrido FeSt sob efeito de um campo magnético.	29
Figura 8: Cromatograma da solução conjunta de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos HPA fortificada em água deionizada.	31
Figura 9: Cromatograma do método 1 para solução conjunta de HPA $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.	33
Figura 10: Cromatograma do método 2 para solução conjunta de HPA $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.	33
Figura 11: Cromatograma das soluções de HPA preparadas em acetonitrila e acetato de etila $1 \mu\text{g L}^{-1}$ pelo método 1.	34
Figura 12: Esquematização do efeito hidrofóbico (sendo S a entropia). Adaptado https://image.slidesharecdn.com/membrana-140310122419-phpapp01/95/fisiologia-da-membrana-10-638.jpg?cb=1394454369 .	37
Figura 13: Porcentagem de remoção dos HPA com FeCt, FeCc e FeSt. Condições experimentais: 10 mL de solução conjunta $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos HPA, 10 min de ultrassom, 20 mg do adsorvente. (Desvio padrão respectivamente, FeCt: 0,6; 0,6; 0,5 e 0,5. FeCc: 0,6; 0,6; 0,8 e 0,8. FeSt: 0,7; 0,6; 0,6 e 0,6, em porcentagem.)	38
Figura 14: Adsorção dos HPA para o agitador orbital e ultrassom. Condições experimentais: 10 minutos, 10 mL de solução conjunta de HPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e 20 mg de FeSt. (Desvio padrão respectivamente, Ag. Orbital: 0,8; 0,8; 0,8 e 0,9. Ultrassom: 0,7; 0,6; 0,6 e 0,6, em porcentagem.)	40

Figura 15: Avaliação da concentração dos HPA com uso do ultrassom em tempos distintos: Condições experimentais: 10 mL de solução conjunta de HPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 20 mg de FeSt. (Desvio padrão respectivamente, 1 min: 1,0; 0,8; 0,6 e 0,5. 2,5 min: 0,7; 0,6; 0,6 e 0,5. 5 min: 0,6; 0,6; 0,6 e 0,6. 10 min: 1,0; 0,8; 0,6 e 0,5. Solução controle: 0,7; 0,9; 0,9 e 0,7, em $\mu\text{g L}^{-1}$).)	41
Figura 16: Eficiência de adsorção dos HPA em relação ao tempo. Condições: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ com agitação por ultrassom. (Desvio padrão respectivamente, 1 min: 0,8; 0,8; 0,8 e 0,6. 2,5 min: 0,9; 0,7; 0,8 e 0,7. 5 min: 0,8; 0,8; 0,8 e 0,6. 10 min: 0,8; 0,7; 0,8 e 0,6, em porcentagem.)	43
Figura 17: Processo de adsorção multicamada. Fonte: Adaptado de Jesus (2016) [79].	44
Figura 18: Porcentagem de dessorção dos HPA. Condições experimentais: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) para adsorção, 10 mL de acetato de etila para dessorção, 2,5 min no ultrassom para cada etapa. (Desvio padrão respectivamente, dessorção: 1,0; 0,9; 0,8 e 0,8. Adsorção: 1,0; 0,9; 0,9 e 0,8, em porcentagem.)	45
Figura 19: Ciclos de reutilização do FeSt. Condições experimentais: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA (100 $\mu\text{g L}^{-1}$) para adsorção, 10 mL de acetato de etila para dessorção, 2,5 min no ultrassom para cada etapa. (Desvio padrão respectivamente, Ciclo 1: 0,8; 0,7; 0,9 e 0,6. Ciclo 2: 0,6; 0,6; 0,6 e 0,8. Ciclo 3: 0,6; 0,9; 0,9 e 0,7. Ciclo 4: 0,9; 0,7; 0,6 e 0,6, em $\mu\text{g L}^{-1}$).	46
Figura 20: Cromatogramas do 1º e 4º ciclos de dessorção do FeSt em água deionizada. Condições experimentais: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA (100 $\mu\text{g L}^{-1}$), 10 mL de acetato de etila para dessorção, 2,5 min no ultrassom para cada etapa.	47
Figura 21: Dessorção dos HPA em água produzida APP1 fortificada com 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: 10 mL de acetato de etila, 2,5 min em ultrassom e 20 mg de FeSt. (Desvio padrão respectivamente, 0,8; 0,7; 0,9 e 0,6, em $\mu\text{g L}^{-1}$.)	53
Figura 22: Cromatograma da dessorção em APP1 e na solução controle conjunta de HPA na concentração 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: 10 mL de acetato de etila, 2,5 min em ultrassom e 20 mg de FeSt.	54

Figura 23: Cromatograma obtido com método SPE de Zhou *et al.* [80]. Condições experimentais: 100 mL de amostra APP2 sem enriquecimento, cartucho C18 250 mg e 10 mL de acetato de etila para eluição..... 57

Figura 24: Cromatograma obtido com método SPE de Zhou *et al.* [80]. Condições experimentais: 100 mL de amostra com enriquecimento de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ da solução conjunta dos HPA B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P e D(a,h)A, cartucho C18 250 mg e 10 mL de acetato de etila para eluição..... 57

Lista de Tabelas

Tabela 1: Histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas do Brasil entre os anos 2007 e 2013. Fonte: Gomes (2014) [40].	8
Tabela 2: Aplicações de materiais magnéticos em preparo de amostra.	12
Tabela 3: Programação da fase móvel no modo gradiente para análise da solução conjunta de HPA.	21
Tabela 4: Área superficial FeCt, FeCc e FeSt.	30
Tabela 5: Curvas de calibração para os HPA em solução conjunta, e seus coeficientes de correlação.	31
Tabela 6: Comparação entre a programação de eluição no modo gradiente do método 1 e método 2.	32
Tabela 7: Comparação da área dos cromatogramas para os diferentes métodos, para solução conjunta de HPA 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	33
Tabela 8: Médias das áreas e desvios padrões dos HPA em acetonitrila (ACN) e acetato de etila (ACE) de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$	35
Tabela 9: Pressão de vapor e temperatura de ebulição dos solventes acetonitrila e acetato de etila [100].	35
Tabela 10: Valores da média, variância e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) calculados para os quatro ciclos de dessorção do FeSt.	46
Tabela 11: Curvas de calibração para os HPA determinados em intervalo de concentração de 0,5 – 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e coeficientes de correlação para o método MSPE.	49
Tabela 12: Eficiência da recuperação e coeficientes de variação para o método MSPE, na determinação de HPA na amostra APP2 de água produzida (n=3).	50
Tabela 13: Limite detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método desenvolvido em comparação ao do EPA.	52
Tabela 14: Concentração dos HPA nas amostras de água produzida (AP).	55
Tabela 15: Concentração total dos HPA utilizando SPE, adaptado por Zhou <i>et al.</i> [80]	56
Tabela 16: Comparação das concentrações dos HPA B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P e D(a,h)A.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP–	Água produzida
B(a)A–	Benzo (a) antraceno
B(a)P–	Benzo (a) pireno
B(b)F–	Benzo (b) fluoranteno
B(k)F–	Benzo (k) fluoranteno
CONAMA–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
D(a,h)A–	Dibenzo (a,h) antraceno
FeCt–	Ferrita de cloreto de ferro
BET–	Brunauer-Emmett-Teller
HPLC–	High Performance Liquid Chromatography
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
DRX–	Difração de raios X
ANVISA–	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
FeCc–	Ferrita de composto de coco
INMETRO–	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
FeSt–	Ferrita de sulfato sólido
HPA–	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC–	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IUPAC–	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LLE–	Extração líquido-líquido (<i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
MON–	Matéria orgânica natural
SPE–	Extração em fase sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SPME–	Micro extração em fase sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>)
MSPE	Extração em fase sólida magnética (<i>Magnetic Solid Phase Extraction</i>)
TG –	Análise Termogravimétrica
POP–	Poluentes orgânicos persistentes
TOG –	Teor de óleos e graxas
PE –	Ponto de ebulição
PF –	Ponto de fusão
APP1 –	Água produzida poço 1
APP2 –	Água produzida poço 2

1 INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos persistentes (POP) têm recebido atenção mundial, destaca-se aqui a Convenção de Estocolmo, que os têm considerado poluentes de maior preocupação global, em virtude de seus efeitos persistentes, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, potencial de bioacumulação no ambiente e/ou perturbadores do sistema endócrino, sendo os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) uma das classes de compostos pertencentes ao grupo dos POP [1].

Os HPA são provenientes principalmente de duas fontes: petrogênica e pirogênica. Dada a sua baixa solubilidade em água, baixa volatilidade e alta persistência, os HPA em sistemas aquáticos tendem a acumular-se em sedimentos e em organismos aquáticos, posteriormente em seres humanos através da cadeia alimentar, representando assim uma ameaça à saúde [2].

Estudos epidemiológicos em humanos e animais evidenciaram que os HPA podem apresentar potencial carcinogênico, mutagênico e imunossupressor. Portanto, a exposição a esses compostos é um dos fatores responsáveis pelo aumento de câncer ao qual a população está exposta. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o Benzo(a)pireno (BaP) como do grupo 1, cancerígeno a humanos, enquanto os compostos benzo(a)antraceno (BaA), Benzo(b)fluoranteno (BbF) estão no grupo 2B, prováveis carcinogênicos a humanos [3, 4, 5].

Diversos estudos evidenciam a presença de HPA em água produzida (AP), como Gabardo *et al.* [6], Venkatesan & Wankat [7] e Binet *et al.* [8], eles identificaram e quantificaram diversos HPA. As concentrações identificadas estavam acima dos valores máximos permitidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) referente a águas salinas ($0,018 \mu\text{g L}^{-1}$), visto a não existência de resolução para valores máximos permitidos de HPA em AP [9].

A indústria *offshore* (operado no mar) de petróleo e gás é o principal responsável pelo descarte de poluentes orgânicos no ambiente marinho através de descargas operacionais rotineiras. De longe, a descarga ou efluente mais

significativo para contaminação aquática por HPA é a de água produzida (AP), que em grande parte é reinjetada nos poços para controlar a pressão e o restante é descartada no mar [10, 11, 12]. A gestão da água produzida é um grande desafio econômico e ambiental para as indústrias de exploração de petróleo e gás natural. Segundo Rahm *et al.* [13], cerca de 10% do retorno financeiro do poço é gasto na gestão da água produzida. Esse valor pode ser superior para poços petrolíferos maduros, porque quanto mais velho o poço, maior a complexidade para extração do petróleo, maior o volume de água produzida [11, 13].

Devido ao grande volume gerado, a água produzida é considerada uma importante fonte de poluição, especialmente ao ambiente marinho, e há uma considerável preocupação com a sua disposição oceânica [14]. Assim, é de suma importância o monitoramento dos níveis de contaminantes presentes na AP, em especial dos HPA. Mas, a quantificação desses compostos em água produzida exige técnicas eficientes para extração dos HPA, devido à complexidade composicional da AP, que pode comprometer a qualidade da análise e a instrumentação. Nos últimos anos, diferentes técnicas de extração foram desenvolvidas e aplicadas para extração de HPA em amostra de água, aplicáveis também em amostras complexas como a água produzida [15, 16].

Dentre essas, destacam-se a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE). A primeira é relativamente simples, porém utiliza grande volume de solvente e necessita de um período longo de extração. Enquanto, a segunda possui facilidade de automatização e operação, elevada recuperação, mas envolve diversas etapas e períodos longos de extração [17]. Além disso, muitas vezes medidas adicionais devem ser tomadas, principalmente para amostras complexas, para remover possíveis interferentes, tornando o processo mais dispendioso e demorado [15].

A LLE e SPE exigem elevado tempo para a extração e um alto consumo de solventes orgânicos, que na sua maioria são de elevada toxicidade [18], tornando o processo economicamente e ambientalmente não adequados, em consequência da geração de poluentes secundários. Assim, se faz necessário o desenvolvimento de novos procedimentos que superem as referidas dificuldades [15, 19, 20].

Uma alternativa que vem sendo estudada para superar os problemas destacados é a extração em fase sólida magnética (MSPE) com utilização de adsorventes híbridos magnéticos, a qual elimina algumas das etapas da SPE responsáveis pelo consumo de solvente e tempo de extração, tais como: condicionamento do adsorvente e eliminação de interferentes [21].

Um suporte sólido ideal para extração de HPA deverá conter uma superfície abundante em duplas ligações, devido ao principal mecanismo de adsorção dos HPA serem as interações π - π entre o adsorvente e o adsorvato [22]. A utilização de adsorvente com as referidas características pode minimizar a presença de interferentes, uma vez que estes não terão afinidade pelo suporte sólido. Assim, uma classe de materiais que pode atender essas exigências são materiais híbridos orgânico-inorgânicos, por poderem ser sintetizados de forma a concentrar sítios de adsorção específicos [23].

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, e constituem uma alternativa que vem sendo intensamente estudada nos últimos anos para produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicação. Segundo Jose [23] e Rybak *et al.* [24] os híbridos funcionais representam uma classe de materiais muito atrativa por serem facilmente sintetizados e por suas propriedades únicas.

Além disso, quando inseridas propriedades magnéticas ao suporte, o mesmo pode ser facilmente recuperado do meio líquido através de aplicação de campo magnético externo, eliminando a etapa de filtração (que é aplicada na extração em fase sólida dispersiva não magnética) [21].

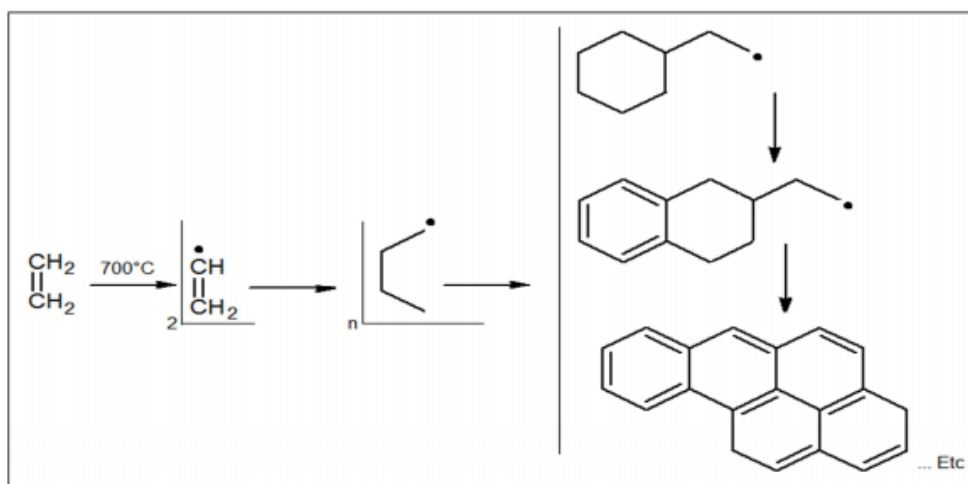
Assim, o presente estudo tem por objetivo desenvolver e validar um método analítico para determinação de HPA em água produzida, utilizando um novo suporte sólido híbrido magnético (MSPE) que foi sintetizado usando água com alto teor de matéria orgânica natural ou mesocarpo de coco para compor a fase orgânica e ferrita de cobalto, a fase inorgânica.

1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) representam uma família de compostos orgânicos semivoláteis constituídos por dois ou mais anéis aromáticos condensados, contendo átomos de carbono e hidrogênio. Os HPA são resistentes a oxidação, degradação, redução e vaporização [25, 26, 27].

Os HPA podem ser formados basicamente por dois mecanismos: a pirólise e a pirossíntese [28]. O primeiro ocorre em temperaturas elevadas (300 a 800°C) e em baixa concentração de oxigênio. Os compostos orgânicos de elevada massa molecular são fragmentados parcialmente em moléculas menores, com dois ou três anéis aromáticos, e alguns radicais livres. Enquanto, no segundo mecanismo, os HPA e os radicais livres gerados durante a pirólise podem recombinar-se para produzir moléculas maiores e mais estáveis com quatro, cinco ou seis anéis aromáticos. Na Figura 1 pode-se visualizar o mecanismo de pirólise proposto para a formação dos HPA [29, 30].

Figura 1: Esquema proposto para a formação de HPA por meio da pirólise.
Fonte: Adaptado de Lopes e Andrade (1996) [30].

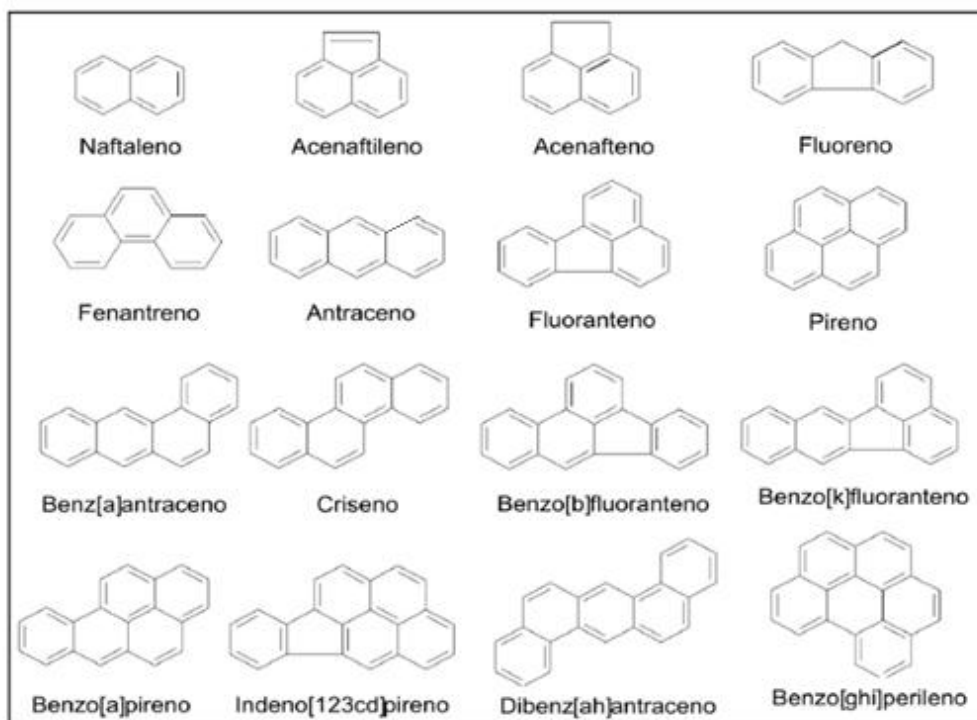


Uma das principais fontes de contaminação de HPA está associada a indústria de petróleo devido às grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos gerados. Um destes resíduos é a água produzida (AP), a qual é considerada o maior subproduto (rejeito) na produção de óleo e gás. Estima-se que até 2017 a produção mundial seja de 15 bilhões de barris por dia [6, 14, 31]. Vários autores já quantificaram diferentes HPA em AP [6, 7, 32].

Atualmente, mais de 100 HPA são reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Dentre eles, 16 são considerados prioritários no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos persistentes (POP) pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, e suas estruturas podem ser visualizadas na Figura 2. Além disso, sete deles, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, são potencialmente cancerígenos para os seres humanos de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer [33, 34]. Segundo Tang *et al.* [25] os HPA de baixo peso molecular com dois ou três anéis são altamente tóxicos. Enquanto, os HPA com quatro a sete anéis são mutagênicos e carcinogênicos.

No Brasil, a Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece os valores máximos permitidos para alguns HPA (Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Dibenzo(a,h)antraceno) de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas doces de classe I, enquanto que para águas salinas de classes I e II, e as salobras de classe I, os valores máximos para os respectivos HPA são $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$ [9].

Figura 2: Estrutura dos 16 HPA monitorados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Fonte: Adaptado de Meire *et al.*(2007) [35].



A migração dos HPA no meio ambiente é controlada por processos físico-químicos, biológicos e pelas suas características físico-químicas, tais como, solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e coeficiente de distribuição água-solo (K_d) [26]. Os HPA possuem características em comuns, tais como, baixa solubilidade em água, a qual reduz com o aumento de número de anéis aromáticos da molécula, e apresentam coeficientes de partição octanol-água superiores a 1000, demonstrando afinidade lipofílica, que é diretamente proporcional ao número de anéis [28].

A contaminação dos organismos por HPA pode ocorrer por diversas vias, por exemplo, ingestão de alimentos e água contaminados, inalação ou absorção cutânea. Esta última deve-se ao caráter lipofílico dos HPA [26, 36]. Os HPA podem interagir com o DNA e RNA, criando condições suficientes para sua modificação, o que possibilita o surgimento de tumores [26, 35, 36, 37]. Assim, é de suma importância o monitoramento dos HPA em amostras de alimentos, bebidas, água destinada ao consumo humano e também em água produzida, devido ao volume que é produzido diariamente podendo gerar contaminação do

ambiente onde é descartado. Porém, o monitoramento de HPA em AP é considerado um desafio devido a presença de inúmeros interferentes [14].

1.2 Água produzida (AP)

A água produzida (AP) é o efluente gerado no processo de produção de petróleo e gás. Ela consiste da mistura da água de formação do poço produtor, água de condensação e injeção dos processos de recuperação secundária e da água utilizada para dessalinização do petróleo produzido [38, 39, 40]. A geração da água produzida ocorre em campos de óleo e gás convencionais e não convencionais, xisto betuminoso, areias betuminosas e gás metano extraídos das camadas de carvão (*Coal Bed Methane* – CBM) [41].

Durante a extração de petróleo e gás a AP é extraída muitas vezes em quantidades que excedem os volumes de petróleo e gás produzidos. Assim é considerado o maior volume de resíduos da indústria de petróleo e gás, sendo estimada uma produção de 15 bilhões de barris por dia em 2017 [14]. Em algumas regiões dos Estados Unidos existem campos em que para cada barril de óleo extraído são retirados nove de água produzida. Os Estados Unidos produzem um trilhão de barris de água produzida por ano [42].

No Brasil, as operações de produção *offshore* no ano de 2013 registraram a geração de cerca de 597 milhões de barris de água produzida para uma produção de 673 milhões de barris de petróleo, resultando em uma razão água:óleo de 0,89:1 [40].

A relação água/óleo/gás, mais comumente conhecida como "Corte de água", aumenta ao longo da vida de um poço convencional de petróleo ou gás, isto é, para os poços em produção há mais tempo são observados valores maiores para razão água:óleo [11, 40]. A Tabela 1 mostra o histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas do Brasil entre os anos de 2007 e 2013. Na análise da referida tabela é possível observar que a geração total desse efluente vem aumentando progressivamente ao longo dos anos, comportamento observado em todo o mundo [43].

Tabela 1: Histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas do Brasil entre os anos 2007 e 2013. Fonte: Gomes (2014) [40].

Anos	Nº de campos em produção	Produção de Petróleo (m³)	Produção de Água (m³)	Razão água:óleo
2007	72	90.325.811,72	55.616.116,24	0,62
2008	72	94.966.052,11	64.840.609,47	0,68
2009	77	102.772.060,94	72.669.901,67	0,71
2010	84	108.744.098,48	79.797.357,58	0,73
2011	88	111.613.472,60	78.894.063,37	0,71
2012	92	109.440.699,13	85.882.879,79	0,78
2013	81	107.287.864,15	94.924.064,52	0,89
Média	81	103.573.491,30	76.089.285,66	0,73

A composição da água produzida pode variar dependendo da formação geológica e do tempo de produção do poço. Em geral, a composição da água produzida consiste em sais dissolvidos, incluindo sulfetos e sais de amônio, hidrocarbonetos dissolvidos e dispersos, compostos orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, HPA, ácidos orgânicos, alquilfenóis e fenóis), metais pesados, aditivos químicos como surfactantes, floclulantes e inibidores de corrosão, sólidos em suspensão e traços de radionuclídeos (rádio-226 e rádio-228). Dentre as espécies identificadas na água produzida destacam-se os compostos aromáticos e em especial os HPA, devido sua alta toxicidade [6, 42, 44].

Alguns trabalhos evidenciaram a presença de HPA em água produzida, como Gabardo *et al.*, [6] determinaram a concentração de HPA totais entre 0,44 mg L⁻¹ a 0,61 mg L⁻¹. Enquanto Dórea *et al.* [32] identificaram concentrações variando de 0,9 a 10,3 mg L⁻¹, com uma concentração total de 37,4 mg L⁻¹; Binet *et al.* [8], concentração do naftaleno de 0,2 mg L⁻¹ e demais HPA entre 0,001 a

0,004 mg L⁻¹ e Venkatesan e Wankat [7], concentrações de HPA de 0,085 mg L⁻¹.

A alternativa a ser adotada para tratamento e destino da AP depende de vários fatores, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos [39]. O descarte de água produzida é realizado de duas formas: reinjeção ou descarte oceânico. No caso das operações em terra, devido à maior facilidade de tratamento da água produzida, a reinjeção é um processo muito utilizado e ainda contribui de forma favorável para manter a pressão do reservatório. Porém, alguns critérios devem ser analisados para evitar poluição do lençol freático e fontes de água potável [6, 11]. Nas operações em alto mar a maior parte da água produzida é descartada no oceano.

Para Neff *et al.* [43], a AP pode ser empregada para geração de vapor e na agricultura para melhorar as condições hídricas de regiões áridas, mas enfatizam a necessidade de uma regulamentação para controle e seu tratamento prévio, de forma a garantir os padrões de qualidade relacionados à saúde humana, vida animal e meio ambiente [43].

A Convenção de Paris para a prevenção da poluição marinha estabeleceu o teor de óleo e graxa máximo permitido de 30 mg L⁻¹ para o descarte de água produzida em ambiente marinho [45]. No Brasil esse valor é 29 mg L⁻¹ para a média mensal, e 42 mg L⁻¹ para o valor máximo diário [46]. Em relação aos HPA, a legislação brasileira não faz referência aos valores permitidos, sendo o teor de óleo e graxas (TOG) o único parâmetro determinado.

Por se tratar de uma amostra complexa, a análise de HPA em AP exige técnicas eficientes de extração. Mahgoub [15] apontou diferentes técnicas de extração aplicadas a HPA em amostras de água, entre elas têm-se a líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE), micro extração em fase sólida (SPME), extração sortiva em barra de agitação (SBSE) e micro extração em fase sólida dispersiva (D-μ-SPE). Dentre estas, destaca-se a SPE por ser um método simples e de fácil automação, e elevado nível de recuperação [47, 48].

1.3 Extração em fase sólida

A maioria das análises que envolvem amostras reais requer etapas de tratamento, além da determinação da concentração do analito, que pode ser executada por diferentes técnicas, por exemplo, espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV/Vis), cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa, espectrometria de absorção atômica, dentre outras. [47]. Segundo Dórea e Lopes [49], a etapa de preparação da amostra ainda é um desafio para obtenção de métodos mais rápidos e econômicos, que possibilitem a utilização de menores quantidades de solventes orgânicos e com maior sensibilidade.

Para a determinação de HPA em amostras de água, os procedimentos de LLE e SPE são os mais aplicados [50]. Segundo Cavalcante *et al.* [51], estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens, porém a escolha se faz principalmente em função do custo, facilidade na operação, consumo de material e tempo.

A extração em fase sólida (SPE) é uma das técnicas mais utilizadas para extração de analitos em amostras complexas, permitindo a identificação desses em concentrações extremamente baixas, graças a elevada sensibilidade dos métodos de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG) [17, 52].

Na SPE os analitos contidos em uma matriz aquosa são extraídos, juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho contendo um adsorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes, então, um segundo solvente é aplicado para extrair os analitos de interesse [17, 52]. A Figura 3 apresenta um esquema das etapas da SPE. O adsorvente usado no cartucho de SPE deve possuir afinidade com o analito, a limpeza deve ser adequada para que não haja perdas do analito. Para ser considerada eficiente a eluição não deve favorecer perdas de analito e/ou coextração de interferentes [53].

Figura 3: Etapas envolvidas na SPE. Fonte: Adaptado Campos *et al.* (2015) [53].



A SPE apresenta vantagens com relação a alguns métodos utilizados (LLE, MSPD e SBSE), por exemplo, uma maior praticidade e sensibilidade, em comparação com a extração líquido-líquido, além de um consumo menor de solvente orgânico, a não formação de emulsão, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, capacidade de aumentar a seletividade devido à disponibilidade comercial de muitos adsorventes [17, 52, 53]

A SPE apresenta também algumas limitações: longo período de extração, dificuldade de dessorção do analito aprisionado no cartucho de SPE, que requer o uso de solventes orgânicos, tempo total de análise elevado, alto custo dos cartuchos (dependendo do adsorvente utilizado), além de uma baixa reprodutibilidade de fluxo, em razão da pressão variável. Ademais, os cartuchos são utilizados uma única vez e, geralmente, há baixa reprodutibilidade entre os lotes do cartucho [17, 47, 52, 53].

Assim, há uma busca por processamentos e/ou técnicas que superem as desvantagens do SPE, principalmente no que diz respeito a redução no volume de solventes orgânicos utilizados, quantidade de adsorvente e tempo de análise [17]. Oladipo e Gazi [54] apontaram a utilização de adsorventes híbridos magnéticos como estratégia promissora para a extração de analitos em amostras complexas. Ademais, os adsorventes magnéticos são facilmente removidos no meio aquoso, pela aplicação de um campo magnético externo eliminando a etapa de filtração [21].

1.4 Extração em Fase Sólida Magnética

De acordo com Vasconcelos *et al.* [55], os primeiros autores a publicar um estudo sobre extração em fase sólida magnética (MSPE) foram Safarikova e Safarik. Eles desenvolveram um novo procedimento para SPE com base no uso de sorventes magnéticos, o qual foi denominado de extração de fase sólida magnética. Em seus experimentos, tingimento de ftalocianina de cobre reativo ligado a magnetita silanizada (magnetita azul) e carvão magnético foram utilizados como adsorventes magnéticos para pré-concentração de corantes de safranina e violeta de genciana. As amostras contendo diferentes quantidades de corantes foram submetidas à extração e as recuperações foram de 14,97 a 29,97% e de 56,06 a 77,32% quando foram utilizadas magnetitas azuis e de carvão, respectivamente.

A MSPE é uma alternativa interessante à SPE típica. Com a MSPE, os problemas relacionados com o condicionamento do sorvente ou o entupimento do cartucho, são eliminados [56]. Esta técnica de extração vem sendo estudada por seu potencial de aplicação em vários campos da ciência de separação (Tabela 2). Geralmente, o material sorvente não precisa ser embalado em qualquer tipo de dispositivo, como na SPE tradicional [55].

Tabela 2: Aplicações de materiais magnéticos em preparo de amostra.

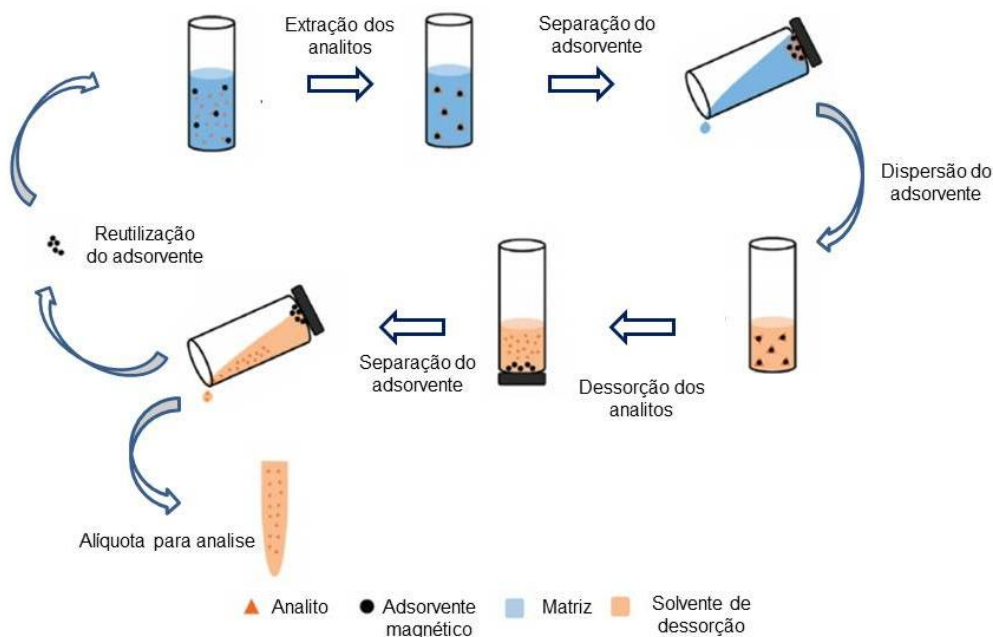
Adsorvente	Analitos extraídos	Matriz	Técnica	Ref.
Fe₃O₄ com oleato de sódio	tilmicosina; eritromicina, tilosina e eritromicina-H ₂ O	Água de poço e superficial	LC-MS / MS	[57]
Fe₃O₄@PDA	HPA	Água do rio	GC-MS	[58]
Fe₃O₄@SiO₂@γ-MPTS	Hg ²⁺ , MeHg ⁺ e PhHg ⁺	Águas ambientais, residuais, e amostras de peixes	HPLC-ICP-MS	[59]
[(Fe₃O₄-Piridina)/Cu₃(BTC)₂]	Pb(II)	Sedimento, Água destilada, da torneira, mineral e de rio	FAAS	[60]
Fe₃O₄@SiO₂	Safranin	Tomate e molho de tomate	UHPLC-MS/MS	[61]

Os adsorventes utilizados na técnica MSPE possuem uma fase magnética constituída principalmente de um mineral de ferro ou óxidos de ferro, como magnetita (Fe_3O_4) ou maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e uma fase do sorvente, incluindo polímeros orgânicos e inorgânicos, naturais ou sintéticos, e óxidos metálicos [62].

A MSPE emprega uma pequena quantidade adsorvente, em média de 10 – 50 mg, enquanto a SPE convencional emprega quantidades que podem chegar até 2000 mg, agregando maior custo e geração de resíduos no meio ambiente [56]. A MSPE pode ser combinada com a extração dispersiva, o que favorece a transferência de massa, devido ao aumento da área de contato entre os adsorventes e os analitos, o que favorece o rápido estabelecimento do equilíbrio de adsorção [63]. Para Shi *et al* [63], a MSPE é uma técnica simples, que de contribui para a redução dos custos de uma análise.

As etapas envolvidas no método de extração da MSPE são apresentadas na Figura 4, que consistem na dispersão do adsorvente em um volume de amostra, seguido pela sua recuperação, realizada com o auxílio de um campo magnético externo. Posteriormente, o adsorvente é disperso em uma solução extratora não sendo necessário a aplicação da etapa *clean-up* (muitas vezes empregada na SPE). Em seguida, através da aplicação do campo magnético, o adsorvente é retirado e uma alíquota da solução é levada para análise, sendo que no final o adsorvente pode ser reutilizado em novos ciclos (Figura 4) [18, 64].

Figura 4: Representação esquemática das etapas da extração em fase sólida magnética (MSPE).



1.5 Materiais Híbridos Magnéticos

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinações de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Neste cenário, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos surgem como alternativa para a obtenção de novos materiais com características multifuncionais e potencialidades para aplicações nas mais diversas áreas. Estes são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, dando origem a um material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [65, 66].

As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios [22]. Como as fases possuem dimensões nanométricas, a contribuição da interface entre as fases é muito significativa, e a sua natureza é utilizada para classificar os híbridos em duas classes (I e II), as quais são apresentadas a seguir [23, 67].

Os materiais híbridos de classe I apresentam interações fracas entre os componentes, tais como forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio, enquanto que os materiais híbridos de classe II têm seus precursores orgânicos e inorgânicos interagindo por ligações covalentes [68].

Os materiais híbridos de classe I são preparados com a adição de precursores moleculares orgânicos solúveis ao meio no qual se obtém a fase inorgânica, mas que não participam diretamente das reações de gelificação (não polimerizáveis). Como consequência, o componente orgânico é adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares fracas e/ou aprisionados em poros fechados da rede. Enquanto que nos de classe II, os precursores orgânicos são polimerizáveis e contêm grupos funcionais diversificados que podem ser integrados à estrutura do híbrido, potencializando as propriedades da matriz híbrida, principalmente para aplicação como adsorvente, devido ao fato de poderem ser sintetizados com diferentes propriedades texturais e morfológicas, tais como, tamanho de partícula, área superficial específica, tamanho e volume de poros [67, 69].

Os materiais híbridos podem ser obtidos por diversos métodos estabelecidos na literatura, tais como: co-precipitação, métodos de evaporação e auto-combustão, microemulsão, rota hidrotérmica, e via sol-gel. Essa última possibilita a obtenção de compostos híbridos orgânico-inorgânicos homogêneos, com alta pureza, elevada área superficial, simplicidade no preparo e as reações de gelificação são processadas a baixas temperaturas o que permitir inserção de biomoléculas à matriz sólida [69, 70, 71, 72, 73].

Os materiais híbridos em que a fase inorgânica é a base de sílica, principalmente na forma de alcóxidos, apresentam alto custo [23, 74]. Entretanto, recentemente, materiais híbridos magnéticos, a base de óxido de ferro, vêm sendo desenvolvidos com sucesso, atraindo muita atenção aos pesquisadores que utilizam precursores naturais para compor a fase orgânica, em substituição aos solventes orgânicos.

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com amplas aplicações.

Dentre estes novos materiais destacam-se os materiais híbridos em que a fase inorgânica é a ferrita de cobalto, que é amplamente utilizada em virtude do seu baixo custo de produção, elevada estabilidade química, biocompatibilidade, alta resistência mecânica e excelentes propriedades elétricas, magnéticas, catalíticas e adsorptivas [67, 75]. Assim, esses materiais podem apresentar elevada capacidade de adsorção, requisito primário para o desenvolvimento de método para extração [76].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e validar um método para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água produzida utilizando um novo material adsorvente magnético sintetizado.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Selecionar os HPA a serem estudados;
- ✓ Sintetizar o material híbrido magnético utilizando água com alto teor de MON para compor a fase orgânica e a ferrita de cobalto com diferentes precursores para compor a fase inorgânica (sulfato férrico e cloreto férrico);
- ✓ Sintetizar o material híbrido usando mesocarpo de coco para compor a fase orgânica;
- ✓ Caracterizar os três híbridos obtidos utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e análise de desorção de nitrogênio (Brunauer-Emmett-Teller (BET));
- ✓ Avaliar o potencial dos três híbridos como suporte para MSPE;
- ✓ Desenvolver um método analítico rápido, seletivo e sensível para determinação de HPA em AP utilizando a extração em fase sólida magnética;
- ✓ Validar o método desenvolvido;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e pré-tratamento

3.1.1 Água com alto teor de MON

A água com alto teor de MON utilizada na síntese foi coletada na Cachoeira do Cipó, Parque Nacional Serra de Itabaiana/SE, sendo transportada ao laboratório em frascos de polietileno, previamente descontaminados e armazenadas sob refrigeração à temperatura de aproximadamente 4°C.

3.1.2 Mesocarpo de coco

O resíduo do coco (mesocarpo) foi obtido de uma indústria localizada em Aracaju/SE, o qual foi seco em estufa a 105°C por 24 horas, e moído em moinho de facas com peneira de 48 mesh.

3.2 Padrões analíticos e reagentes químicos

Os padrões certificados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos Benzo(a)Antraceno (BaA), Benzo(b)Fluoranteno (BbF), Benzo(k)Fluoranteno (BkF) e Dibenzo(a,h)Antraceno (DahA) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) marca Supelco. A acetonitrila, grau HPLC, foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Água ultrapurificada foi obtida de sistema Milli-Q, modelo gradiente (Millipore Corporation). O sulfato de ferro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A, cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A. da marca Neon e o cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A. da marca Dinâmica foram adquiridos da empresa Casa do Laboratório (Recife, Brasil).

3.3 Preparo das soluções dos HPA

A solução padrão estoque de cada HPA foi preparada em balão volumétrico a partir da dissolução de uma massa do padrão certificado de cada HPA suficiente para preparar uma solução de concentração 40 mg L⁻¹ em acetonitrila. Foram preparadas duas soluções padrões, uma com os HPA B(a)A,

B(b)F, B(k)F e D(ah)A, e outra solução padrão, com os mesmos HPA e adição do Benzo(a)pireno (BaP), utilizada nos ensaios de validação, nos de SPE e amostra real APP2 (água produzida poço 2). A partir da solução padrão estoque foi preparada a solução intermediária em acetonitrila a uma concentração de 10 mg L⁻¹. As soluções foram armazenadas em frasco âmbar a 4 °C. A solução do padrão foram refeitas após o uso máximo de 4 meses.

3.4 Síntese dos materiais híbridos

3.4.1 Síntese do material híbrido FeCt

A síntese do material híbrido foi realizada conforme a metodologia proposta por Culita *et al.* [77] com algumas modificações. Assim, 5,948 g de CoCl₂.6H₂O e 13,515 g de FeCl₃.6H₂O foram transferidos para um béquer contendo 200 mL de água com alto teor de MON e mantido sob agitação mecânica constante até a completa dissolução. Em seguida, o meio foi basificado gradualmente com solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ até atingir o pH 9,0. Posteriormente, o sistema permaneceu sob agitação mecânica constante por 30 minutos. Logo após, foi aquecido a uma temperatura de 100°C/36h para eliminação da água e obtenção do xerogel. O material obtido foi lavado com água deionizada a fim de eliminar o cloreto de sódio formado. Em seguida, foi seco em estufa a 60°C e homogeneizado. O referido material foi denominado de FeCt.

3.4.2 Síntese do material híbrido FeCc

A síntese do material usando mesocarpo de coco (FeCc) seguiu as mesmas etapas descritas na obtenção do material FeCt, Culita *et.al.* [77], após a completa dissolução do CoCl₂.6H₂O e FeCl₃.6H₂O em água destilada, foram adicionados 6 g de mesocarpo de coco. Os procedimentos posteriores foram os mesmos empregados na síntese do material FeCt.

3.4.3 Síntese do material híbrido FeSt

Na síntese do material FeSt (sulfato de ferro II) foram utilizados 5,64 g de CoCl₂.6H₂O e 13,9 g FeSO₄.6H₂O, os quais foram transferidos para um béquer

contendo 200 mL de água com alto teor de MON. Os procedimentos posteriores foram os mesmos descritos para a síntese do FeCt conforme a metodologia de Culita *et.al.* [77].

3.5 Caracterização das amostras

3.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um espectrofotômetro de infravermelho da marca Varian, modelo 640 IR, instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química/UFS. As amostras foram previamente secas em estufa a temperatura ambiente (25°C) e o espectro foi varrido de 4000 a 400 cm^{-1} , no modo transmitância, utilizando-se resolução de 8 cm^{-1} , aquisição de 32 scans. O espectro da pastilha de KBr puro foi usado como *background*.

3.5.2 Análise da área superficial

A área superficial foi obtida através da adsorção de nitrogênio a 77 K em equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1200, instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS, utilizando o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Anterior ao processo de adsorção/dessorção de nitrogênio, as amostras foram submetidas a etapa de degaseificação a 150 °C durante 2 horas.

3.5.3 Difração de raios X

As medidas de difração por raios X foram realizadas em difratômetro da Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, instalado no Departamento de Física– UFS, à temperatura ambiente (25°C), no modo de varredura contínua usando radiação $\text{CoK}\alpha$, operando no regime de 40kV/40mA, em um intervalo de 10° a 80° com velocidade de 1°/min. A identificação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada por comparação com padrões do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), essa base de dado foi utilizada para baixar o padrão da ferrita de cobalto com número do cartão 192031.

3.6 Condições cromatográficas de análise

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido modelo Prominence da marca Shimadzu constituído pelos seguintes módulos: degaseificador (modelo DGU-20A3), sistema binário de bombeamento (modelo LC-20AT), injetor automático (modelo SIL-20A), forno para coluna (modelo CTO-20A), detector de fluorescência (modelo RF-20A), módulo de comunicação (CBM-20A) utilizando uma coluna Shim-Pack VP-ODS (250 x 4,6 mm, 5 μ m) Shimadzu e software de gerenciamento LCSolution. O volume de injeção foi de 20 μ L e a temperatura da coluna foi de 30°C.

Para a análise da solução conjunta de HPA o detector foi mantido com comprimentos de onda de excitação/emissão em 266/384nm até os 20 minutos e a partir daí em 290/430nm [78]. A fase móvel foi constituída de água (A) e acetonitrila (B) no modo gradiente, como mostrado na Tabela 3, com fluxo de 1mL min⁻¹ e tempo total de corrida de 35 min [79].

Tabela 3: Programação da fase móvel no modo gradiente para análise da solução conjunta de HPA.

Tempo (min)	Acetonitrila (%)
0,01	75
5,00	75
25,00	95
30,00	75
35,00	75

3.7 Estudo de adsorção

Os experimentos foram realizados para cada material híbrido, utilizando-se 10 mL da solução aquosa conjunta dos HPA em frasco âmbar, a uma concentração de 100 μ g L⁻¹ contendo 20 mg do material híbrido, sob agitação de 150 rpm, em agitador Marconi (modelo MA 832/1) a 25 °C. Após 2,5 minutos, os materiais híbridos foram separados do meio aquoso utilizando-se um imã de

neodímio, e em seguida a concentração dos HPA na solução aquosa foi determinada por HPLC com detector de fluorescência. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente.

Com o intuito de reduzir os tempos de ensaio da MSPE, foi avaliado o uso do ultrassom (Alpha 3L Plus) como mecanismo de agitação. Os ensaios foram conduzidos seguindo os procedimentos descritos anteriormente apenas substituindo o agitador orbital por ultrassom.

3.8 Estudo de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados com o material híbrido que apresentou a maior capacidade adsorptiva. Após os ensaios de adsorção, o material híbrido foi seco a temperatura ambiente e em seguida, foram adicionados 10 mL de acetato de etila. Posteriormente, foi levado ao ultrassom por 2,5 minutos e o material adsorvente foi separado do meio aquoso com a aproximação de um ímã. As concentrações dos HPA foram determinadas por HPLC com detector de fluorescência.

3.9 Reutilização do adsorvente

A reutilização do adsorvente híbrido magnético foi avaliada por quatro ciclos de adsorção e quatro ciclos de dessorção, utilizando água deionizada enriquecida com solução conjunta dos HPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). Antes de ser reutilizado em um novo ciclo, o adsorvente foi lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente.

3.10 Extração em fase sólida

A metodologia escolhida para a realização da extração em fase sólida (SPE) foi baseada no procedimento proposto por Zhou *et al.*, [80] com adaptações. Foi utilizado um cartucho C18 de 250 mg/6mL (Supelclean), o qual foi condicionado com 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol, seguido com 2 vezes 5 mL de água deionizada. O volume utilizado na percolação da amostra foi de 100 mL, com fluxo de 6 mL min^{-1} sob vácuo, a metodologia não possui

uma etapa de remoção de interferentes. Após a extração, o cartucho foi eluído com 10 mL de acetato de etila e uma alíquota de 1 mL foi coletada e analisada por HPLC com detector de fluorescência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da MON

A água com alto teor de matéria orgânica natural coletada no Parque Nacional da Serra de Itabaiana-SE foi caracterizada por Cunha *et al.* [81], os quais se apresentaram instáveis e os resultados de pH e teor de carbono orgânico total encontrados foram de 3,89 e 23,6 mg L⁻¹, respectivamente, e indicaram uma MON com alto teor em substâncias húmicas aquáticas com maior concentração de grupos funcionais ácidos (carboxilas e hidroxilas fenólicas).

4.2 Caracterização da Ferrita de Cobalto

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula [82], e foi utilizada para auxiliar na caracterização da estrutura química das amostras através da identificação de grupos funcionais. A Figura 5 ilustra os espectros de infravermelho dos materiais híbridos FeCt, FeCc e FeSt.

Nos três materiais híbridos foram observadas algumas bandas em comum (Figura 5), uma na região de 3430 cm⁻¹ atribuída ao estiramento de grupos OH, indicativo da presença de água, alcoóis, fenóis e/ou ácidos carboxílicos, outra em 1626 cm⁻¹ atribuída ao estiramento de ligações C=C referente aos grupos aromáticos, mas pode também estar associada aos grupos carboxilatos, estruturas presentes na MON utilizada na síntese, e no mesorcarpo de coco [83]. Essas estruturas podem potencializar a capacidade adsortiva dos materiais. Enquanto que a banda em 1525 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento assimétrico de COO⁻ resultante da desprotonação dos grupos carboxilatos. A presença dessa banda está associada ao ajuste do pH realizado em uma das etapas da síntese. Enquanto, as bandas em 2370 e 2321 cm⁻¹ referem-se ao gás carbônico presente no ar, as quais foram identificadas apenas para as amostras FeCt e FeCc [84, 85].

No espectro FeCc (Figura 5), foram visualizadas em 2920 cm^{-1} bandas referentes ao alongamento da ligação C-H de grupos alifáticos, as bandas 1447 e 1326 cm^{-1} associadas a deformação da referida ligação, em 1254 cm^{-1} , refere-se a hidroxila fenólica, a qual está relacionada a presença de lignina e celulose provenientes do mesocarpo de coco [86, 87]. A banda em 1056 cm^{-1} corresponde a vibração da ligação C-O referente a presença de polissacarídeos [82, 87]. Segundo Rubio *et al.* [88], banda em 1056 cm^{-1} está associada a presença de celulose.

No espectro do híbrido FeSt foram observadas bandas em $1625 - 1440\text{ cm}^{-1}$, segundo Barbosa [82], estão relacionadas as vibrações de estiramento C=C de compostos aromáticos (Figura 5), essas bandas foram observadas em 1520 e 1445 cm^{-1} . Ainda de acordo com Barbosa [82], as bandas em $1625 - 1590\text{ cm}^{-1}$ podem ser mais intensas quando a estrutura apresenta elétrons não-ligantes como o enxofre, o qual pode encontrar-se em ressonância com o anel aromático. Essa interação foi constatada no espectro do FeSt em consequência da utilização do sulfato de ferro como precursor para a síntese do híbrido FeSt.

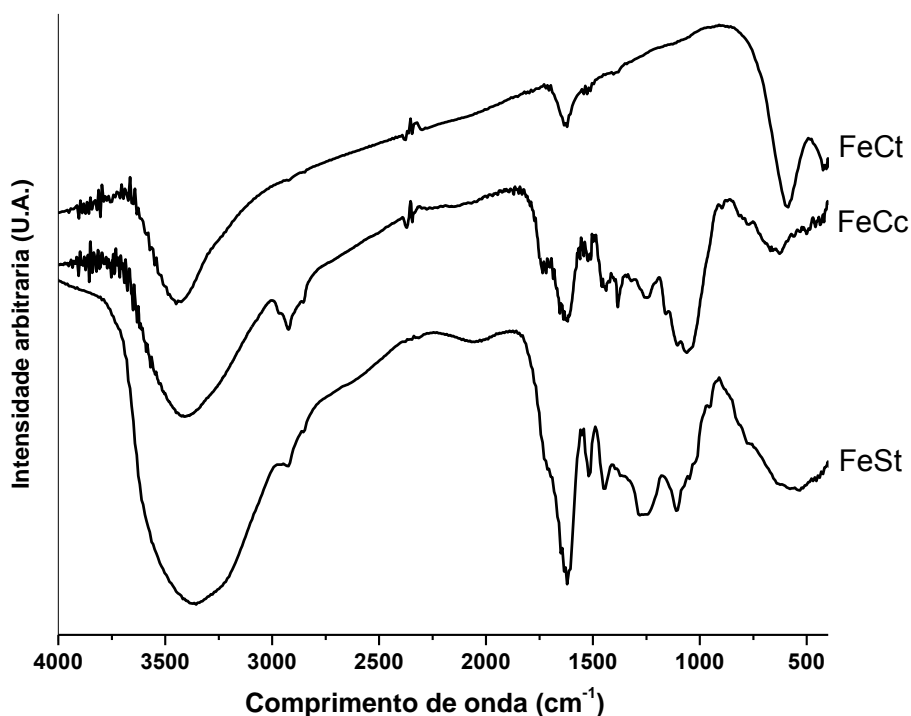
Ainda na Figura 5 pode-se visualizar no espectro do híbrido FeSt bandas em 1251 cm^{-1} e 1108 cm^{-1} , as quais estão associadas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, referente ao grupo SO_4 , indicativo da presença de sulfato, constatando-se a presença do enxofre proveniente do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, utilizado na síntese. Resultado evidente, devido ausência das referidas bandas nos híbridos FeCt e FeCc, os quais foram sintetizados empregando cloreto férrico como precursor, em substituição ao sulfato férrico [82, 88].

Segundo Linet *et al.* [89], a presença de bandas na região de 600 cm^{-1} também é um indicativo da presença de S, em consequência do alongamento da ligação S-O. A presença de estruturas de sulfato pode potencializar a capacidade adsorviva do material, devido à presença de duplas ligações. Segundo Yang *et al.* [90], um dos principais mecanismos de adsorção de HPA é a interação π - π , logo um material abundante em duplas ligações pode ser definido como um adsorvente ideal para extração dos HPA.

Nos espectros dos três materiais estudados (FeSt, FeCt e FeCc) (Figura 5), pode-se identificar uma banda em comum em torno de 596 cm^{-1} , segundo Culita *et al.* [77] refere-se ao estiramento da ligação Fe-O, uma particularidade das ferritas. Segundo Avazpour *et al.* [91] e Rajendran *et al.* [92], as ferritas podem apresentar bandas em torno de $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas aos complexos tetraédricos, enquanto as bandas localizadas em $400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos complexos octaédricos. Logo, pode-se inferir que os íons ferro encontram-se ligados ao oxigênio formando uma estrutura tetraédrica.

Assim, os espectros de FTIR permitiram confirmar a obtenção das matrizes adsorventes híbridas por revelarem a presença de estruturas típicas dos precursores utilizados na síntese. Ademais, a síntese empregada para a obtenção dos referidos materiais não eliminou os possíveis sítios de adsorção, evidenciando o potencial dos materiais como suportes sólidos para serem utilizados na extração de HPA.

Figura 5: Espectros de infravermelho para FeCt, FeCc e FeSt.

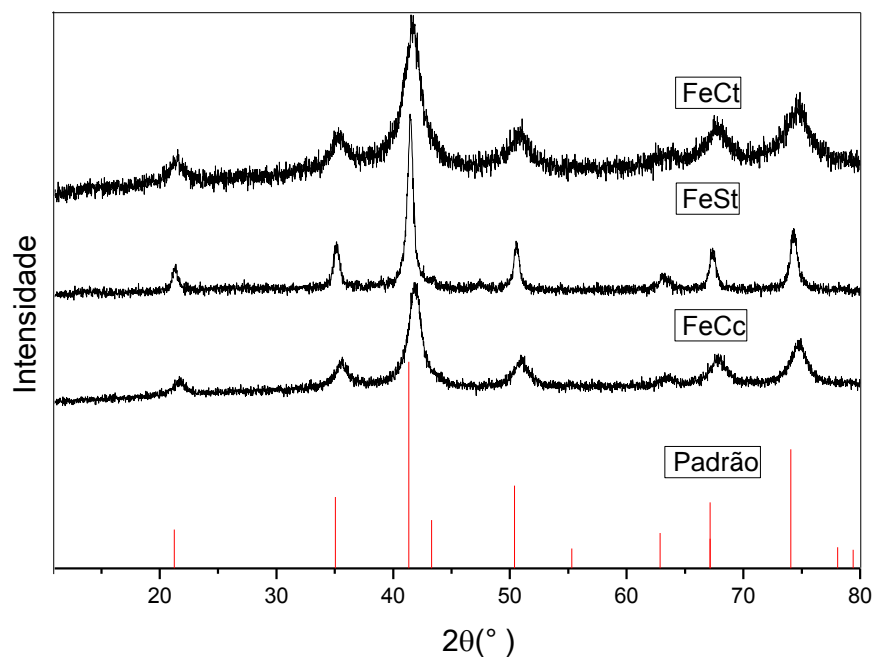


4.2.2 Difração de raios X

A análise de DRX foi empregada para confirmar a identidade da fase ferrita de cobalto dos materiais sintetizados. A Figura 6 apresenta os padrões do DRX dos materiais híbridos FeCt, FeSt e FeCc e verifica-se que os picos de difração dessas amostras estão em concordância com os dados de difração do padrão disponível na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (cartão 192031) constatando que houve a formação da ferrita de cobalto para todas as condições estudadas. A ausência de outros picos de difração indicou a pureza da fase desejada, bem como a eficiência da rota proposta na síntese do material híbrido, a qual foi obtida em temperatura ambiente. Nota-se também uma base ruidosa em todos os difratogramas, a qual está possivelmente associada à presença da MON na estrutura do material. Esses dados corroboram com os espectros de infravermelho das amostras, evidenciando a presença da MON na estrutura da ferrita, o que pode proporcionar propriedades magnéticas/adsorventes diferenciadas para o material em estudo.

Por exemplo, Culita et al. [77] sintetizaram CoFe_2O_4 utilizando CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) como surfactante, o qual provoca desequilíbrio no meio ambiente aquático além de ser citotóxico, evidenciando dessa forma o potencial da rota proposta para a síntese dos materiais híbridos FeCt, FeSt e FeCc.

Figura 6: Padrões de difração de raios X dos híbridos: FeCt, FeSt, FeCc e padrão ICSD CoFe₂O₄.



Na Figura 7 é possível visualizar a alta resposta do material híbrido FeSt sintetizado, quando submetido a um campo magnético, destacando a eficiência na obtenção do material híbrido com propriedades magnéticas. Esta propriedade tornará a separação sólido/líquido mais simples, sendo necessária apenas a aplicação do campo magnético. Na Figura 7 o campo magnético utilizado foi de um ímã de neodímio, visto que no método aqui proposto não será necessário o condicionamento do adsorvente no cartucho e sim a dispersão do adsorvente na solução que contém o analito.

Figura 7: Híbrido FeSt sob efeito de um campo magnético.



4.2.3 Área superficial

Análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é um método para determinar a área da superfície dos materiais porosos, incluindo materiais microporosos [93]. A Tabela 4 mostra os valores de área superficial específica para os materiais FeCt, FeCc e FeSt.

As amostras apresentaram elevada área superficial, destacando-se o FeCt com $357,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, em seguida o FeCc, $118,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e por fim o FeSt com $108,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os valores de área superficial dos materiais em estudo são superiores quando comparados com alguns relatados na literatura, como os de Zhang *et al.* [94], que obtiveram CoFe_2O_4 pelo método de co-precipitação química com área superficial igual a $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Culita *et al.* [77], sintetizaram nanopartículas de CoFe_2O_4 com área de $93,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, utilizando CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) como surfactante e sob tratamento térmico de 400°C . Assim, o método de síntese proposto permitiu a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com área superficial elevada quando comparado aos métodos tradicionais, lembrando que os materiais não foram submetidos a tratamento térmico, o que torna o processo mais simples e economicamente mais viável.

A principal matriz sólida usada em SPE é a C18, porém alguns sólidos inorgânicos também são usados, por exemplo, a alumina (básica, neutra e ácida) e o Florisil [17]. Segundo Jardim, [17] a obtenção destes suportes sólidos envolve

processos complexos de síntese, e tratamento térmico em altas temperaturas, que elevam os custos para a obtenção destes adsorventes

Uma maior área superficial promove uma melhor adsorção, no entanto, outros fatores devem ser levados em consideração no processo de adsorção dos HPA, por exemplo, índice de polaridade e de aromaticidade, interações hidrofóbicas, ligações π - π [95].

Tabela 4: Área superficial FeCt, FeCc e FeSt.

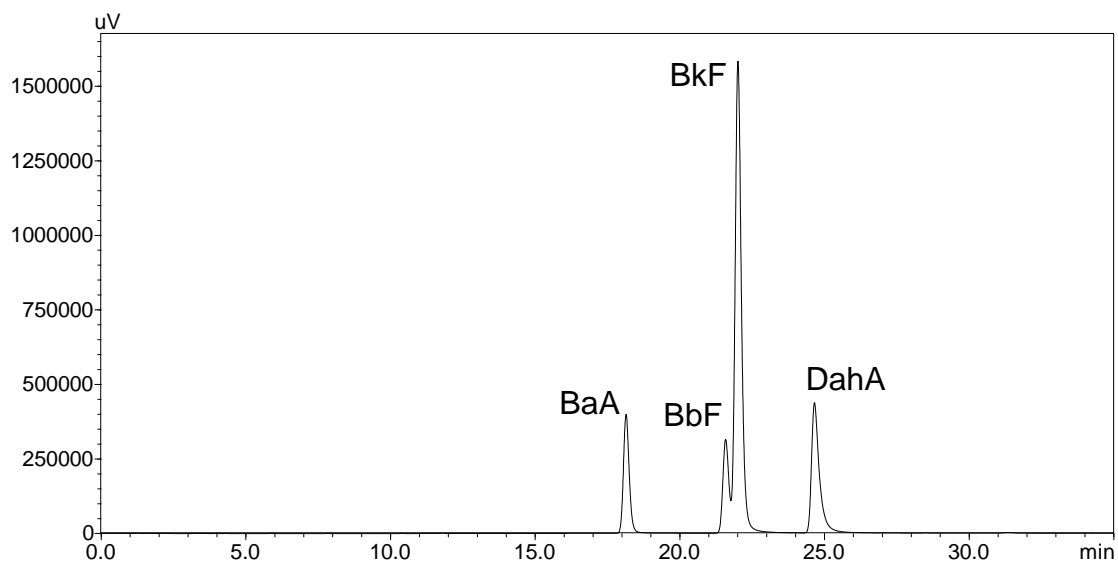
Amostra	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
FeCt	357,0
FeCc	118,6
FeSt	108,2

4.3 Otimização das condições cromatográficas

O detector de fluorescência é baseado na propriedade de muitos compostos químicos de absorver a luz e reemitir-la em um comprimento maior [96]. A característica de fluorescência dos HPA tem sido utilizada para a identificação dos referidos compostos [97] e o detector de fluorescência foi utilizado para a determinação desses compostos.

Para a análise da solução conjunta de HPA, o método proposto não foi eficiente na total separação dos isômeros BbF e BkF (Figura 8), mas apesar da má resolução desses picos nas condições cromatográficas otimizadas, as concentrações puderam ser calculadas pela integração dos picos com o ajuste da linha de base.

Figura 8: Cromatograma da solução conjunta de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos HPA fortificada em água deionizada.



Para a determinação dos HPA em água deionizada foram construídas curvas de calibração com concentrações de 5; 10; 25; 50; 100 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. As equações obtidas estão apresentadas na Tabela 5. A linearidade das curvas analíticas foi avaliada pelos coeficientes de correlação que variaram de 0,9947 a 0,9997. Segundo a ANVISA [98], o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação, r , deve ser 0,99, enquanto o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) aceita valores acima de 0,90 [99]. Assim, os valores obtidos são superiores aos valores mínimos aceitos.

Tabela 5: Curvas de calibração para os HPA em solução conjunta, e seus coeficientes de correlação.

HPA	Equação da reta	Coefficientes de correlação (r)
BaA	$y = 59027x - 251402$	0,9997
BbF	$y = 44580x - 331769$	0,9974
BkF	$y = 220398x - 1 \times 10^6$	0,9992
DahA	$y = 92587x - 570119$	0,9989

Os elevados valores de coeficientes de correlação ($\geq 0,9974$) indicaram uma elevada correlação linear entre a concentração dos HPA e as respostas cromatográficas para o intervalo de concentração estudado, estando de acordo com a recomendação dos órgãos INMETRO e ANVISA [98, 99].

Com intuito de reduzir o tempo da corrida cromatográfica, diminuição do volume de solvente da fase móvel empregado e uma maior eficiência na separação dos analitos de interesse, foram realizadas alterações no método inicial, apresentado no item 3.6. As análises cromatográficas foram realizadas em triplicata, utilizando os mesmos vials, da mesma solução, para os diferentes métodos, com intuito de minimizar os erros. Na Tabela 6 pode-se visualizar as mudanças e os resultados obtidos para os diferentes métodos.

Tabela 6: Comparação entre a programação de eluição no modo gradiente do método 1 e método 2.

	Método 1		Método 2	
	Tempo (min)	Concentração B	Tempo (min)	Concentração B
	0,01 – 5,0	75% – 75%	0,01 – 5,0	80% – 80%
	5,0 – 25,0	75% – 95%	5,0 – 20,0	80% – 95%
	25,0 – 30,0	95% – 75%	20,0 – 22,0	95% – 80%
	30,0 – 35,0	75% – 75%	22,0 – 25,0	80% – 80%
Fluxo	1,0 mL min ⁻¹		1,2 mL min ⁻¹	
Tempo total	35,0 minutos		25,0 minutos	
Volume total (ACN)	28,8 mL		25,6 mL	

De acordo os resultados, foi obtido uma redução no tempo de corrida do método 1 para o método 2 de 35,0 para 25,0 minutos, e uma diminuição de 28,8 para 25,6 mL de acetonitrila, totalizando uma redução de 10,0 minutos e 3,2 mL de solvente. Os ensaios foram realizados com concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ da solução conjunta de HPA. Quando os dois métodos foram aplicados para concentrações de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, pode se observar uma menor eficiência do método 2 quando analisado a área do cromatograma de cada analito, ver Tabela 7 e a comparação dos cromatogramas nas Figuras 9 e 10.

Tabela 7: Comparação da área dos cromatogramas para os diferentes métodos, para solução conjunta de HPA 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

HPA	Método 1	Método 2
BaA	2309	1082
BbF	4663	2191
BkF	17134	8814
BaP	7041	4593
DahA	4909	1557

Figura 9: Cromatograma do método 1 para solução conjunta de HPA 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$

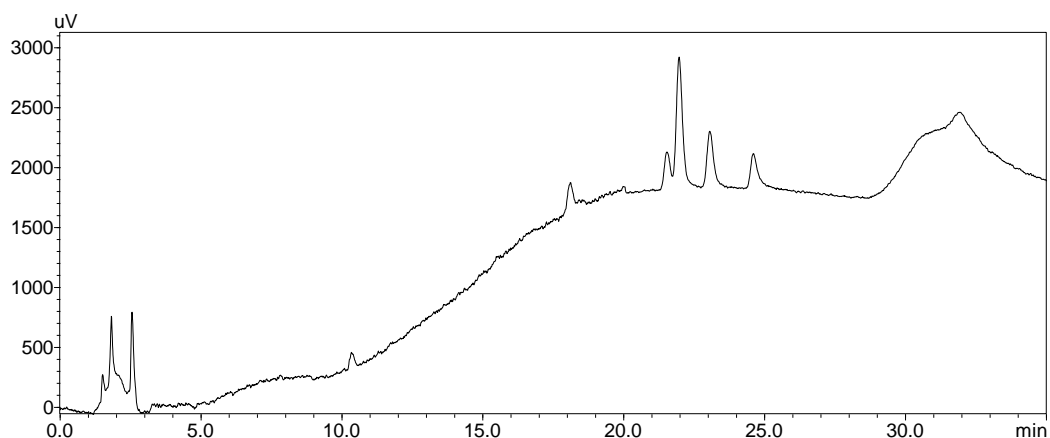
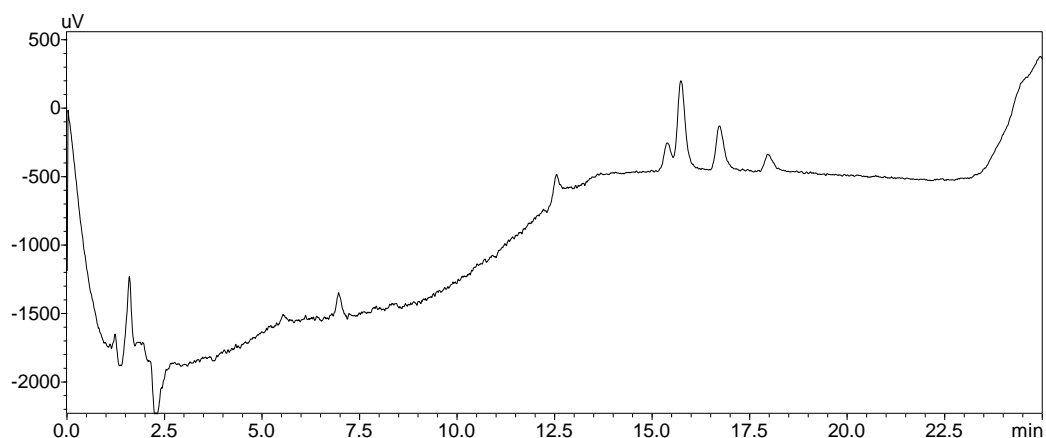


Figura 10: Cromatograma do método 2 para solução conjunta de HPA 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$



Quando comparado os valores das áreas dos analitos (Tabela 7) referentes aos diferentes métodos, pode-se inferir que o método 2 foi menos

eficiente, visto que as áreas obtidas para os HPA foram menores quando comparadas ao método 1. Ou seja, a sensibilidade do método 2 foi menor quando aplicado em soluções com baixas concentrações de HPA. Fator que pode estar relacionado com o fluxo e a proporção da fase móvel B serem maiores para o método 2, fazendo com que o analito elua mais rápido na coluna, consequentemente, interagindo menos com a fase estacionária [47].

A Figura 11 mostra os cromatogramas das soluções de HPA preparadas em acetonitrila e acetato de etila de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, com o intuito de avaliar a necessidade da troca do solvente antes da análise cromatográfica, devido a etapa de dessorção dos HPA ter sido realizada com acetato de etila, enquanto a fase móvel utilizada foi acetonitrila. Comparando as áreas dos cromatogramas de cada HPA foi possível observar que não houve variação significativa (Tabela 8), com ocorrência de menor eficiência na separação dos picos referentes aos isômeros BbF e BkF, quando utilizado o acetato de etila, mas isso não afetou sua quantificação. Os ensaios foram realizados em triplicata. Foi realizado o teste Tukey, realizado ao nível de significância de 5% e não apresentaram diferenças significativas, assim confirmando a não necessidade da troca de solvente antes da análise cromatográfica.

Figura 11: Cromatograma das soluções de HPA preparadas em acetonitrila e acetato de etila $1 \mu\text{g L}^{-1}$ pelo método 1.

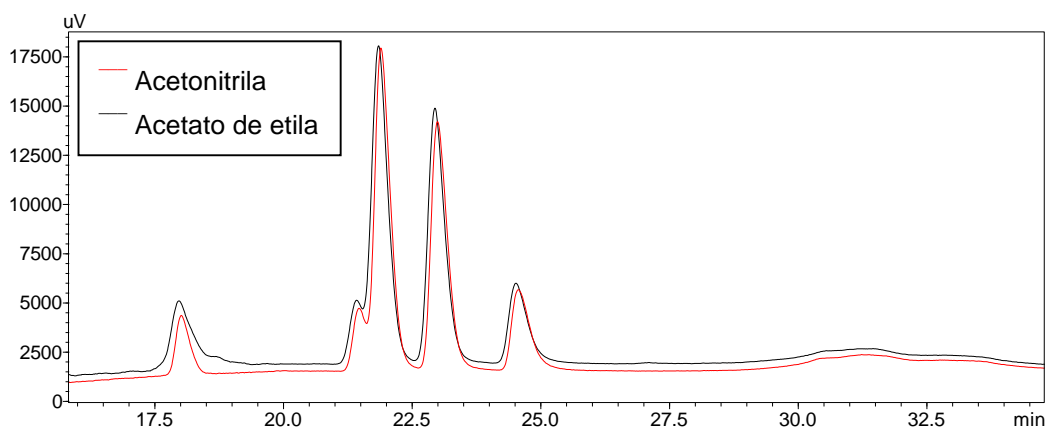


Tabela 8: Médias das áreas e desvios padrões dos HPA em acetonitrila (ACN) e acetato de etila (ACE) de 1 µg L⁻¹.

HPA	Área ACN	Desvio padrão	Área ACE	Desvio padrão (D.P.)
BaA	56206,33	1699,67	57048,67	1039,585
BbF	51196,67	410,96	51663,33	1004,302
BkF	353960,7	3895,091	363045,7	3290,087
BaP	264572,7	4290,56	292082,3	3756,033
DahA	105897	1134,31	106002,3	1057,949

Um dos principais procedimentos utilizado para a troca de solvente é a evaporação do solvente utilizando fluxo de nitrogênio ou um evaporador rotatório, sendo que esse último demanda um tempo elevado, visto que a temperatura de ebulição e pressão de vapor de ambos solventes serem bem próximos, além de ser miscíveis (Tabela 9). Assim optou-se pela não realização da troca do solvente, visto que não foi constatada mudança significativa na sensibilidade do método.

Tabela 9: Pressão de vapor e temperatura de ebulição dos solventes acetonitrila e acetato de etila [100].

Solventes	Pressão de vapor (mm Hg) (27°C)	Temperatura de ebulição (°C)
Acetonitrila	100	81,6
Acetato de etila	100	77

Dessa forma, as próximas etapas do trabalho foram conduzidas utilizando o método 1, já que apresentou melhor eficiência na separação dos analitos, com menor tempo total de análise. Além disso, não foi feita a troca de solvente, uma vez que a utilização do acetato de etila não comprometeu a sensibilidade do método.

4.4 Avaliação da capacidade adsortiva dos materiais híbridos

A Figura 13 mostra o percentual de adsorção dos HPA empregando os híbridos FeCt, FeCc e FeSt como adsorventes. O FeCt apresentou valores de remoção entre 66,0 – 77,3 %, FeCc 45,3 – 70,1 e FeSt 84,5 – 92,9 %.

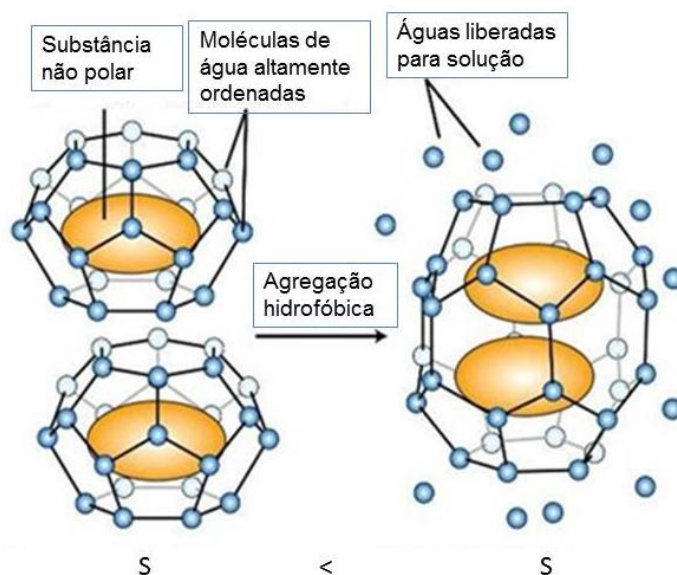
Em relação aos materiais em estudo, o híbrido FeCt apresentou os valores mais baixos para remoção dos HPA, mesmo apresentando uma elevada área superficial (Tabela 4 - item 4.1.3). Segundo Yang *et al.* [101] e Chen *et al.* [95] uma maior área superficial promoveria uma melhor adsorção, mas os resultados encontrados nesse trabalho mostraram que a área superficial não foi o único parâmetro importante na remoção de HPA.

Para o FeCc os valores de remoção de HPA foram superiores aos observados para o FeCt, obtendo valores de remoção para HPA de menores massas moleculares entre 70,2 – 74,4 % (BaA e BbF) e para os maiores entre 45,3 – 54,4% (BkF e DahA). Um dos fatores que pode ter contribuído para maior adsorção dos HPA pelo FeCc foi a presença da lignina no mesocarpo de coco. Segundo Crisafully *et al.* [102], o teor de lignina no mesocarpo do coco é de aproximadamente 35 a 45%, sendo que a fração de lignina em polímeros naturais tem sido identificada como fator determinante na adsorção de compostos não polares. Resultado esse corroborado quando avaliado a estrutura da lignina, a qual apresenta ligações C=C que favorecem interações π - π , principal mecanismo de adsorção dos HPA encontrado por Jesus *et al.* 2017 [79]. Em alguns estudos da literatura, os autores concluíram que as maiores taxas de adsorção de HPA foram encontradas nos materiais que apresentavam maiores concentrações de compostos ricos em duplas ligações [22, 79, 90, 103].

Uma menor capacidade adsortiva do FeCc para os HPA de maior massa molecular pode estar associado ao efeito hidrofóbico dos HPA em solução, o qual é outro mecanismo importante na adsorção de HPA, juntamente com as interações π - π . Segundo a teoria do efeito hidrofóbico, substâncias apolares tendem a aglutinar-se, em vez de se distribuir na água, provocando a redução de contato dessas moléculas com a água. Quando um hidrófobo penetra no meio aquoso as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água são rompidas e

novas ligações são formadas com estrutura do tipo gaiola a qual é formada ao redor do hidrófobo. Moléculas com maior número de carbonos e de cadeias mais lineares produzem interações hidrofóbicas mais fortes e se estabilizam na solução (Figura 12) [104].

Figura 12: Esquematisação do efeito hidrofóbico (sendo S a entropia). Adaptado <https://image.slidesharecdn.com/membrana-140310122419-phpapp01/95/fisiologia-da-membrana-10-638.jpg?cb=1394454369>.



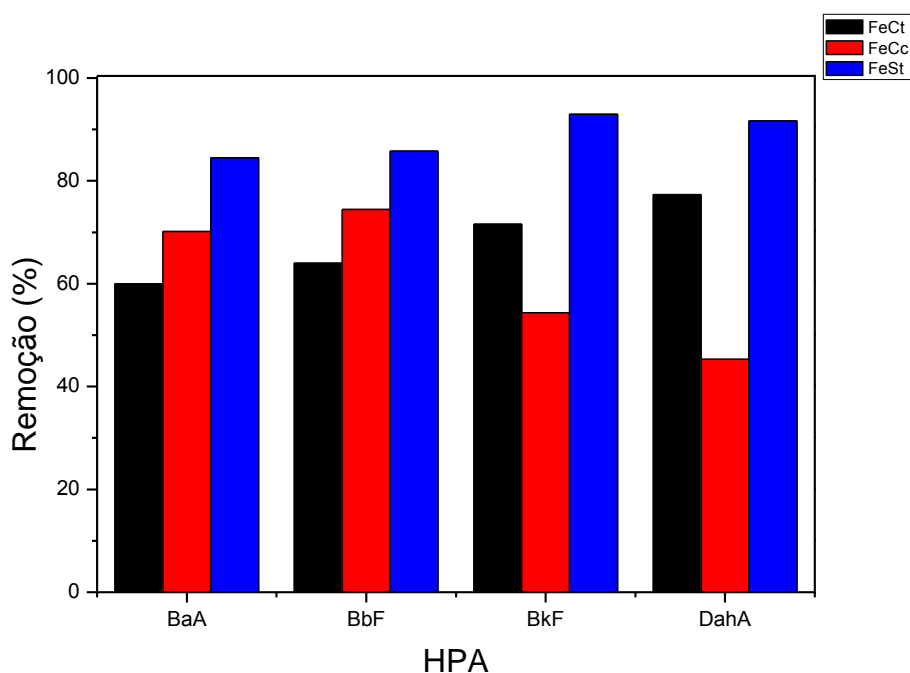
Ao analisar a Figura 13, que apresenta a capacidade adsortiva do FeCc para os HPA, foi observado uma diminuição na remoção das moléculas maiores, como DahA, devido as interações hidrofóbicas mais fortes estabilizarem essas moléculas na solução, enquanto que as menores, como o BaA, formam interações hidrofóbicas mais fracas e tendem a se adsorver no material híbrido. Assim, de acordo com esse efeito a ordem de adsorção teórica esperada para o material híbrido FeCc seria BaA>BbF~BkF>DahA, a qual foi observada experimentalmente. Logo, pode-se inferir que a adsorção dos HPA pode ser descrita por vários mecanismos, e o efeito hidrofóbico é um deles.

De acordo com a Figura 13, o FeSt obteve os maiores valores de remoção dos HPA dentre os materiais híbridos avaliados, com valores de 84,5 - 93,0 %. O espectro de FTIR do híbrido FeSt, ver Figura 5 (item 4.1.1), evidenciou que este material apresentou estruturas abundantes em duplas ligações provenientes da MON e do sulfato férrico, utilizado como precursor para a formação da fase inorgânica, que podem ter favorecido as interações π - π entre

a superfície do material e dos HPA. Assim, o mecanismo dominante na adsorção dos HPA pelo FeSt consiste em interações das regiões ricas em elétrons do adsorvente com os elétrons dos compostos aromáticos (interação $\pi - \pi$), isso favorecido pelo comportamento químico similar entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. Alguns trabalhos como Costa *et al.* [22], Yang *et al.* [90] e Lattao *et al.* [103] apontaram as interações $\pi - \pi$ como um dos principais mecanismos de adsorção para os HPA e outros poluentes orgânicos.

Os dados reportados destacam o potencial do material FeSt como suporte sólido para a extração de HPA, uma vez que sua capacidade adsortiva não foi influenciada de forma significativa pela massa molar dos HPA, ou seja, permaneceu constante para os HPA estudados. Esse resultado é de grande relevância na seleção de um material para uso como adsorvente para o procedimento de extração em fase sólida. Logo, os testes subsequentes foram conduzidos apenas para o FeSt.

Figura 13: Porcentagem de remoção dos HPA com FeCt, FeCc e FeSt. Condições experimentais: 10 mL de solução conjunta $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos HPA, 10 min de ultrassom, 20 mg do adsorvente. (Desvio padrão respectivamente, FeCt: 0,6; 0,6; 0,5 e 0,5. FeCc: 0,6; 0,6; 0,8 e 0,8. FeSt: 0,7; 0,6; 0,6 e 0,6, em porcentagem.)



4.5 Tipo de agitação

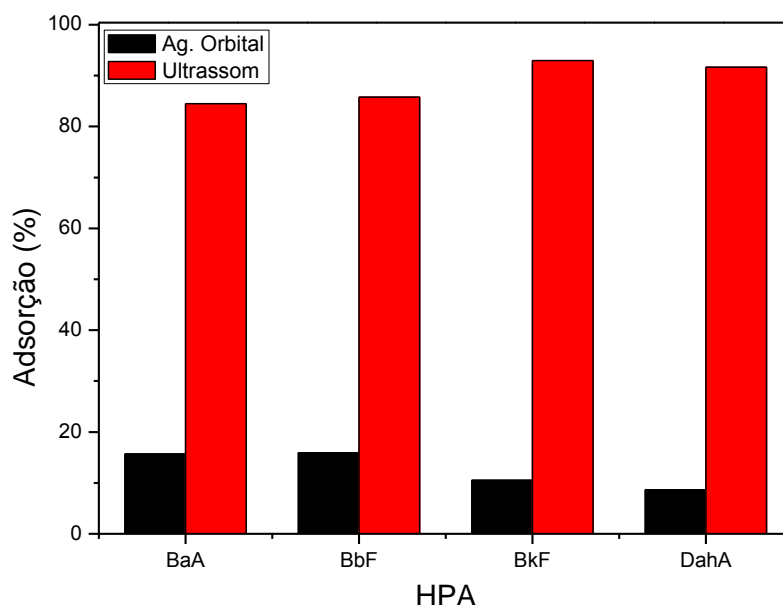
Segundo Nayak *et al.* [105], o método de extração ideal deve fornecer altas taxas de extração, não ser destrutivo e ser eficiente em curto intervalo de tempo. Sendo esse último um dos parâmetros que mais influência na escolha do método. Com o intuito de otimizar a primeira parte do processo de extração que consiste na adsorção, foram avaliadas duas técnicas de agitação, o ultrassom e agitador orbital.

Segundo Wang *et al.* [106] a excitação ultrassônica é uma poderosa técnica que pode auxiliar na aceleração de processos analíticos. Para Chung *et al.* [107], a utilização do ultrassom facilita a emulsificação e acelera a transferência de massa entre as duas fases imiscíveis.

O ultrassom aumenta a energia cinética das moléculas, consequentemente, elas tendem a migrar para a superfície do adsorvente (FeS) por apresentar uma estrutura abundante em duplas ligações, favorecendo as interações π - π , (resultados já apresentados anteriormente, item 4.4). Ademais, os HPA são substâncias hidrofóbicas, logo sua permanência em solução aquosa é energeticamente desfavorável.

Ao analisar a Figura 14 são observados os valores de adsorção do FeSt em 10 min para a agitador orbital (modelo MA 832/1) e para o ultrassom. Pode-se constatar que o último apresentou maior eficiência com uma taxa de remoção quatro vezes superior quando comparado aos resultados obtidos com agitador orbital.

Figura 14: Adsorção dos HPA para o agitador orbital e ultrassom. Condições experimentais: 10 minutos, 10 mL de solução conjunta de HPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 20 mg de FeSt. (Desvio padrão respectivamente, Ag. Orbital: 0,8; 0,8; 0,8 e 0,9. Ultrassom: 0,7; 0,6; 0,6 e 0,6, em porcentagem.)



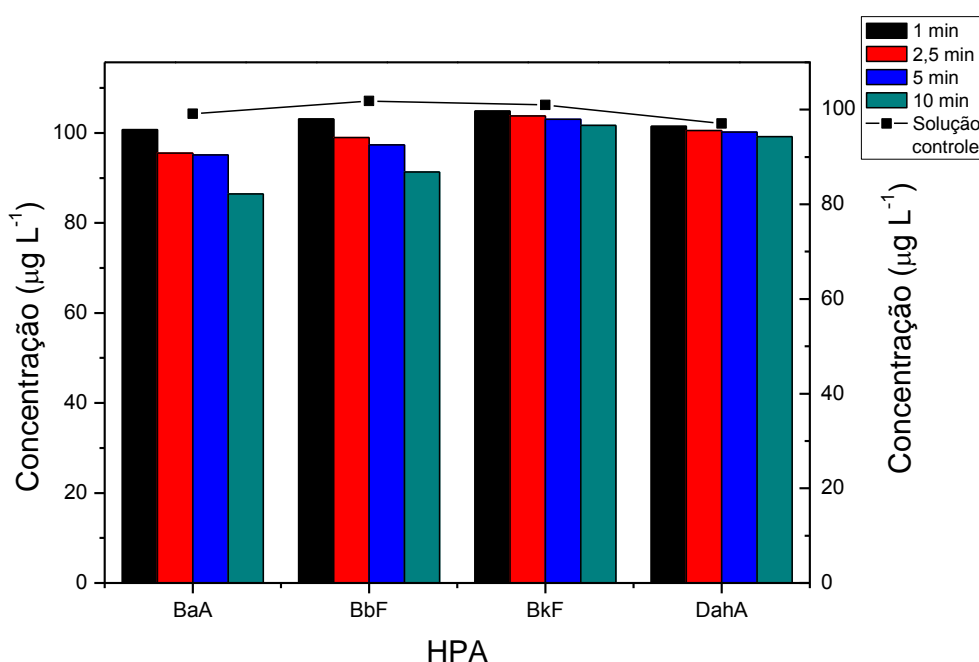
Manariotis *et al.* [108] utilizaram a técnica de ultrassom para avaliar a degradação dos HPA de 1 a 3 anéis benzênicos, e concluíram que o uso do ultrassom afetou apenas a estrutura molecular do HPA quando utilizadas frequências elevadas, juntamente com períodos de tempos longos. Além disso, o ultrassom degradou os HPA apenas quando foi fornecido frequências acima de 580 kHz, com tempo de no mínimo de 100 min, sendo que para o HPA de maior massa molar (com 3 anéis) sua taxa de degradação foi baixa.

No presente estudo, foram estudados HPA com 4 a 5 anéis benzênicos. A frequência do equipamento utilizada foi de 50 a 60 Hz e o tempo variou de 1 a 10 min. Na Figura 15 pode-se observar que concentração inicial dos HPA permaneceu praticamente constante no intervalo de tempo estudado, tendo uma pequena variação apenas para o BaA entre o intervalo de 5 a 10 min. Provavelmente, porque o BaA possui maior pressão de vapor. Assim, o uso do ultrassom, nesse intervalo de tempo, pode ter contribuído para a volatilização do BaA com o aumento da temperatura da água e energia cinética das

moléculas. Dessa maneira, foi selecionado o uso do ultrassom como meio de agitação para adsorção dos HPA com FeSt e tempo de agitação menor que 5 minutos.

Os resultados evidenciaram o potencial da utilização do ultrassom no aumento da eficiência da adsorção e consequentemente, na redução do tempo de extração, já que a primeira etapa, a adsorção, pode ser realizada em intervalo de tempo menor. Logo, o ultrassom será empregado nas etapas posteriores do trabalho.

Figura 15: Avaliação da concentração dos HPA com uso do ultrassom em tempos distintos: Condições experimentais: 10 mL de solução conjunta de HPA 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 20 mg de FeSt. (Desvio padrão respectivamente, 1 min: 1,0; 0,8; 0,6 e 0,5. 2,5 min: 0,7; 0,6; 0,6 e 0,5. 5 min: 0,6; 0,6; 0,6 e 0,6. 10 min: 1,0; 0,8; 0,6 e 0,5. Solução controle: 0,7; 0,9; 0,9 e 0,7, em $\mu\text{g L}^{-1}$.)



4.6 Tempo de adsorção/dessorção

O estudo cinético foi realizado com intuito de averiguar a transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente em função do tempo, comportamento apresentado na Figura 16, o qual mostra a eficiência da remoção para BaA, BbF, BkF e DahA utilizando FeSt como adsorvente.

A Figura 16 evidencia que em 1 min os valores de remoção para os HPA variaram de 75,3 – 89,1%, enquanto que para 2,5 min os valores foram superiores, de 81,2 – 92,6% de adsorção. Estes resultados permaneceram constantes para os demais intervalos de tempo estudados. Logo, o tempo de 2,5 min foi definido para a continuação do trabalho, já que neste tempo não foi constatado a degradação dos HPA, nem perdas significativas por volatilização. Dados similares foram reportados por Manariotis *et al.* [108].

Ao observar a Figura 16, foi possível inferir que em todos os intervalos de tempo avaliados, os valores de adsorção para os HPA de maior massa molecular foram superiores, obedecendo a seguinte ordem $BaA < BbF < BkF < DahA$, obedecendo a ordem crescente de massas dos compostos. Esse comportamento está possivelmente associado ao efeito hidrofóbico, o qual define a seguinte ordem de estabilidade dos HPA em solução $DaHa > BkF > BbF > BaA$.

O BaA é o menos instável em solução aquosa dos HPA estudados, logo esperava-se uma maior porcentagem de remoção para os HPA menores, porém esse comportamento não foi constatado experimentalmente. Vidal *et al.* [109] avaliaram a adsorção dos HPA naftaleno, acenaftaleno e o pireno utilizando um agitador orbital, e obtiveram melhores valores de remoção para naftaleno > acenaftaleno > pireno. Um comportamento similar não foi observado neste estudo, isso pode ser devido ao aumento da energia cinética das moléculas, ocasionado pelo uso do ultrassom.

Por ser menos instável na solução, o BaA, alcança primeiro a superfície do adsorvente estabelecendo as interações π - π , mas devido ao uso contínuo do ultrassom por 2,5 min essas interações do BaA com o adsorvente podem ter sido rompidas, pelo seu caráter mais fraco, logo o BaA retorna à solução. Com a saída dos HPA menores, os maiores entram em contato com o adsorvente e estabelecem interações π - π , e ao retornar a superfície do adsorvente o BaA encontra a superfície ocupada com HPA de maiores massas. Logo, a adsorção do BaA ocorre por adsorção cooperativa, a qual não depende das propriedades eletrônicas do adsorvente, já que as interações π - π ocorrem entre as ligações duplas dos próprios HPA, sendo formada múltiplas camadas (Figura 17).

Comportamento que pode ser constatado na Figura 14 (item 4.5), quando empregado a agitação orbital, os HPA de menor massa molar apresentaram uma maior taxa de remoção [79].

Os dados apresentados evidenciaram que o tempo de 2,5 minutos foi suficiente para obter a máxima capacidade de adsorção, logo esse tempo será utilizado nas etapas posteriores do trabalho. O tempo utilizado no desenvolvimento deste método foi bem inferior quando comparado à técnica de SPE utilizando adsorventes tradicionais. Mahgoub [15] relatou o tempo de análise empregando SPE com cartucho C₁₈ de 50 minutos na etapa de adição da amostra, sem contabilizar o tempo necessário para o condicionamento da coluna e lavagem.

Figura 16: Eficiência de adsorção dos HPA em relação ao tempo. Condições: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA 100 µg L⁻¹ com agitação por ultrassom. (Desvio padrão respectivamente, 1 min: 0,8; 0,8; 0,8 e 0,6. 2,5 min: 0,9; 0,7; 0,8 e 0,7. 5 min: 0,8; 0,8; 0,8 e 0,6. 10 min: 0,8; 0,7; 0,8 e 0,6, em porcentagem.)

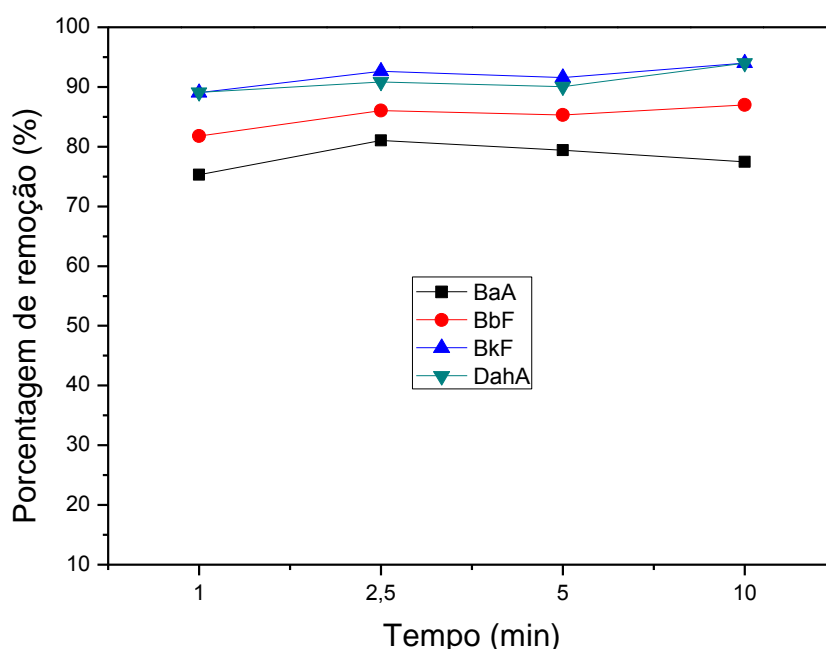
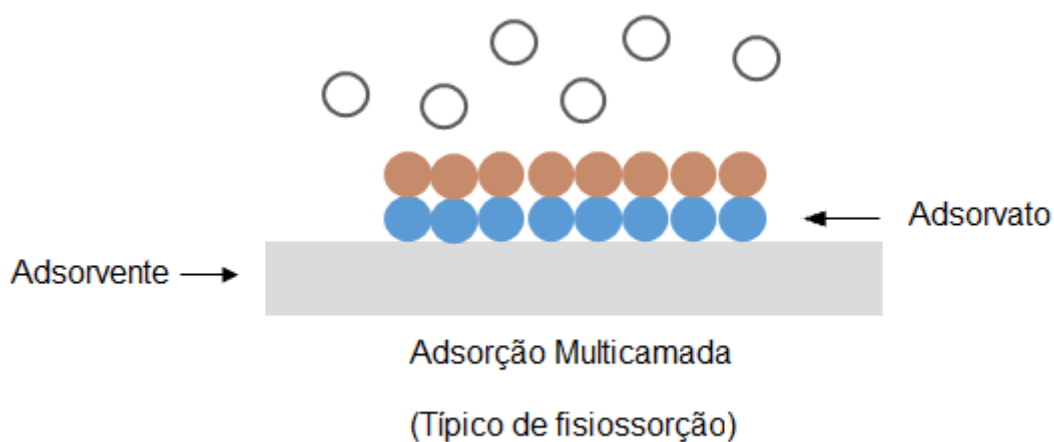


Figura 17: Processo de adsorção multicamada. Fonte: Adaptado de Jesus (2016) [79].

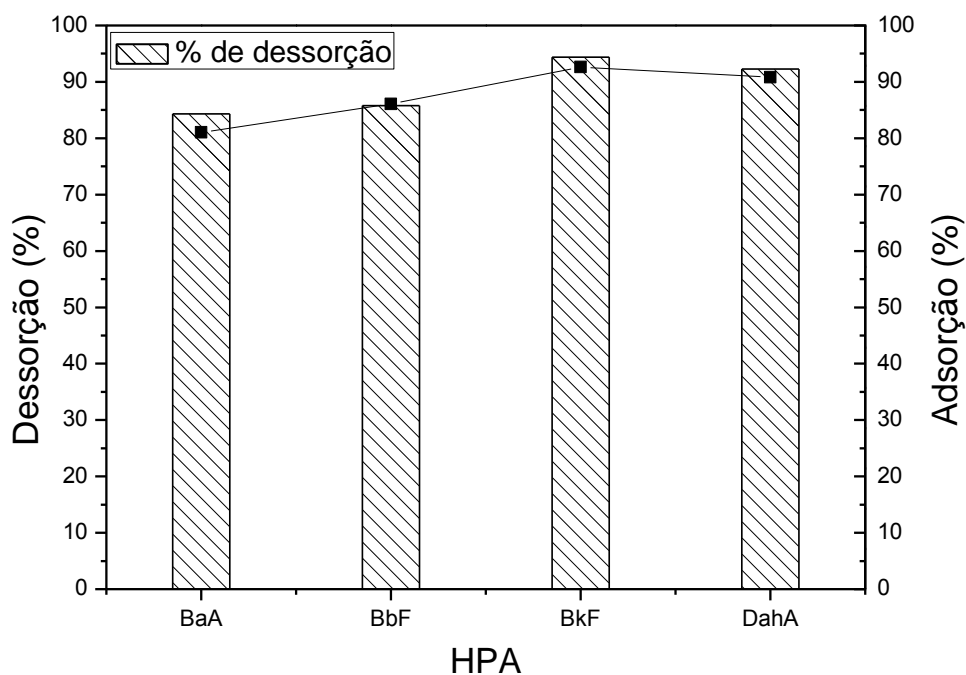


4.7 Dessorção

Os ensaios de dessorção foram conduzidos utilizando o solvente acetato de etila para a recuperação dos HPA adsorvidos na FeSt. De acordo com Jesus *et al.* 2017 [79], na avaliação da eficiência de diferentes solventes para a dessorção de HPA (BaA, BbF, BkF e DahA), foi verificado que o acetato de etila apresentava melhores valores de recuperação. Além disso, deve-se considerar também que o acetato de etila é menos danoso ao meio ambiente quando comparado ao hexano [79]. Assim, o acetato de etila foi escolhido para testes de otimização do tempo de extração.

A Figura 18 mostra os valores de adsorção e dessorção dos HPA em porcentagem, a partir da solução de água deionizada enriquecida com solução conjunta de HPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores de recuperação foram de: $81,8 \mu\text{g L}^{-1}$ (84,3%); $84,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (85,8%); $98,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (94,4%) e $100,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (92,3%) e as concentrações do branco foram: 95,2; 98,1; 105,1 e $109,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para o B(a)A, B(b)F, B(k)F e D(a,h)A respectivamente. Os resultados evidenciam alta capacidade extratora do acetato de etila, visto que os valores de adsorção apresentados na Figura 18 encontram-se entre 81,2 a 92,6%, evidenciando uma excelente recuperação dos HPA adsorvidos pelo FeS.

Figura 18: Porcentagem de dessorção dos HPA. Condições experimentais: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) para adsorção, 10 mL de acetato de etila para dessorção, 2,5 min no ultrassom para cada etapa. (Desvio padrão respectivamente, dessorção: 1,0; 0,9; 0,8 e 0,8. Adsorção: 1,0; 0,9; 0,9 e 0,8, em porcentagem.)



4.8 Reutilização do material

Após a definição das melhores condições, que consistiram no ultrassom como mecanismo de agitação, com tempo de 2,5 minutos para a adsorção e 2,5 minutos para a dessorção utilizando acetato de etila como solvente extrator, os ensaios foram realizados para avaliar a possibilidade de reutilização da matriz sólida, uma vez que na SPE tradicional o cartucho é usado uma única vez.

A Figura 19 mostra os valores de dessorção para os HPA do primeiro ciclo ao quarto ciclo de adsorção/dessorção, os quais foram realizados com água deionizada enriquecida com solução conjunta de HPA $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se que apenas para o BaA os valores de dessorção foram reduzidos com os ciclos de forma mais significativa, redução de 80,9% para 64,7%, uma diminuição de cerca de 16%, resultado associado a volatilização do BaA.

De acordo com a Tabela 10 os resultados para BbF, BkF e DahA não mostraram variação significativa nos valores de dessorção do primeiro ao quarto ciclo, evidenciando o potencial do híbrido magnético FeSt como adsorvente para a extração em fase sólida, o que o torna um adsorvente em potencial.

Figura 19: Ciclos de reutilização do FeSt. Condições experimentais: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) para adsorção, 10 mL de acetato de etila para dessorção, 2,5 min no ultrassom para cada etapa. (Desvio padrão respectivamente, Ciclo 1: 0,8; 0,7; 0,9 e 0,6. Ciclo 2: 0,6; 0,6; 0,6 e 0,8. Ciclo 3: 0,6; 0,9; 0,9 e 0,7. Ciclo 4: 0,9; 0,7; 0,6 e 0,6, em $\mu\text{g L}^{-1}$.)

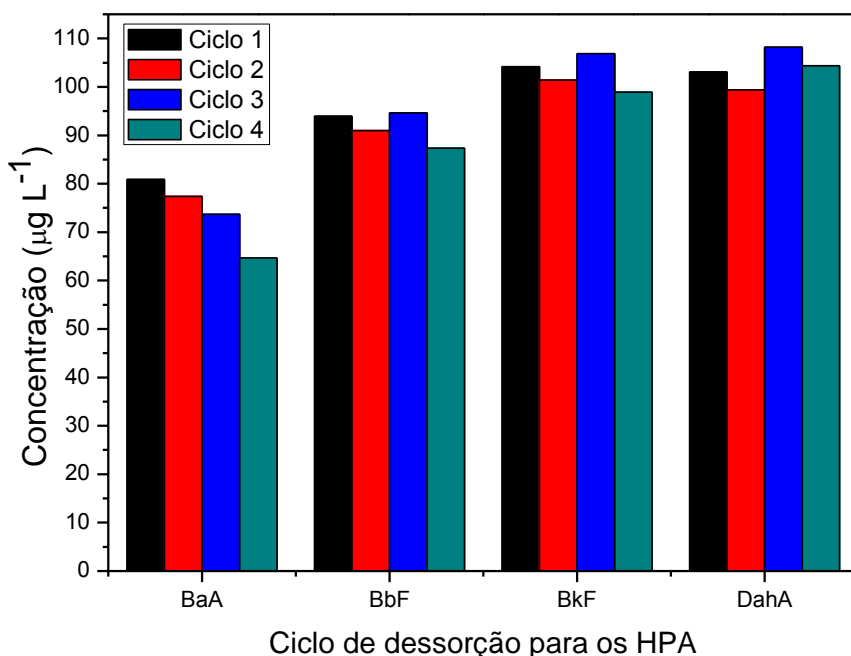
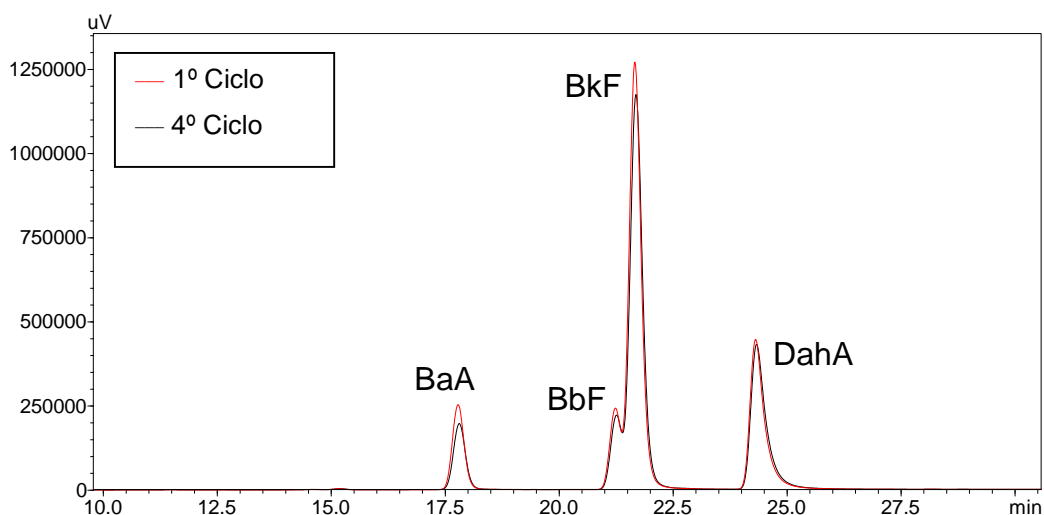


Tabela 10: Valores da média, variância e desvio padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$) calculados para os quatro ciclos de dessorção do FeSt.

HPA	Média	Variância	Desvio Padrão
BaA	74,2	15,4	3,9
BbF	91,7	3,2	1,8
BkF	102,8	5,4	2,3
DahA	103,8	13,3	3,7

A Figura 20 apresenta os cromatogramas do primeiro e do quarto ciclo de dessorção, os quais demonstram a capacidade de reutilização do material. Pode-se observar que os perfis dos cromatogramas do 1º e do 4º ciclo mostraram-se constantes, tendo apenas uma pequena variação na intensidade, devido uma menor concentração dessorvida no 4º ciclo. Dessa forma, é possível a reutilização do material por quatro ciclos consecutivos, já que não foi constatado perdas significativas de eficiência do FeSt como adsorvente para o método de extração em fase sólida magnética, o que ajudaria na redução do custo do método.

Figura 20: Cromatogramas do 1º e 4º ciclos de dessorção do FeSt em água deionizada. Condições experimentais: 20 mg de FeSt, 10 mL de solução conjunta de HPA ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), 10 mL de acetato de etila para dessorção, 2,5 min no ultrassom para cada etapa.



Após a definição das melhores condições, que consistiram em banho de ultrassom como mecanismo de agitação, tempo de 2,5 min para a adsorção e 2,5 min para a dessorção com acetato de etila, como solvente extrator, foram realizados ensaios com amostra real para avaliação da eficiência do método SPE utilizando a matriz magnética FeSt, como adsorvente.

A amostra real selecionada foi água produzida, a qual é o principal rejeito da produção de petróleo e gás natural. Ademais, outros estudos relatam a presença de diferentes categorias de poluentes na água produzida, dentre esses

destacam-se os HPA [3]. Logo, é importante o desenvolvimento de métodos eficientes capazes de quantificar esses compostos nessa matriz.

O desenvolvimento de métodos para quantificar os HPA em diferentes matrizes tem sido intensivamente estudado. Nos três últimos anos foram publicados mais de 3.000 artigos sobre o tema. Porém, ainda é muito limitado o número de trabalhos que propõe a aplicação da extração em fase sólida magnética, especialmente quando refere-se aos HPA. Logo, é uma área que necessita ser explorada pelas várias características vantajosas da MSPE.

4.9 Validação do Método Analítico

A validação de métodos deve garantir, através de dados experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados [110].

A Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003, apresenta os aspectos relacionados a validação de métodos analíticos [111] e define os parâmetros fundamentais de avaliação, incluindo as figuras de mérito linearidade, exatidão e precisão, robustez, e limites de quantificação e detecção [112, 113, 114].

4.9.1 Linearidade

Segundo Aragão *et al.* [115], a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em análise, dentro de uma determinada faixa de concentração, geralmente determinada através da relação matemática entre o sinal medido e a concentração ou massa da espécie de interesse, geralmente obtida por uma equação de reta $y = ax + b$, chamada de curva analítica.

Para a obtenção das curvas analíticas foi utilizada uma nova solução estoque de 40 mg L⁻¹ com a adição do padrão de benzo(a)pireno (BaP). A solução trabalho foi preparada, previamente, na concentração de 500 µg L⁻¹ em acetonitrila, a qual depois foi diluída para as concentrações 0,500; 1,00; 5,00; 10,0; 20,0 e 25,0 µg L⁻¹. Após a análise instrumental, as curvas foram construídas

a partir da relação entre a concentração e a área de resposta, a fim de obter as equações da reta e os coeficientes de correlação, ver Tabela 11.

A Tabela 11 apresenta os valores do coeficiente de correlação (r). Pode-se observar que os valores encontrados estão entre 0,9943 e 0,9982, e seguem os valores previstos pela ANVISA e INMETRO, que recomendam 0,99 e 0,90, respectivamente [98, 99, 116].

Com os valores observados na Tabela 11, pode-se inferir a respeito da sensibilidade do método tomando como parâmetro os coeficientes angulares, que indicam a capacidade de distinguir, com fidelidade, concentrações muito próximas, quanto maior a inclinação, maior a sensibilidade [117]. Desta maneira, o HPA que apresentou uma maior sensibilidade de resposta com a variação de concentração foi benzo(k)fluoranteno (BkF), enquanto que benzo(b)fluoranteno (BbF) apresentou menor sensibilidade.

Tabela 11: Curvas de calibração para os HPA determinados em intervalo de concentração de 0,5 – 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e coeficientes de correlação para o método MSPE.

HPA	Equação da reta	Coeficiente de Correlação (r)
BaA	$y = 30994x - 18546$	0,9961
BbF	$y = 19098x - 16445$	0,9966
BkF	$y = 245966x - 104738$	0,9943
BaP	$y = 127839x - 129876$	0,9965
DahA	$y = 79778x - 24459$	0,9982

4.9.2 Exatidão e Precisão

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou como referência. A precisão representa a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas [110, 118].

A precisão usualmente é expressa como o desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação (CV) de diversas medidas. O CV é dado pela Equação 1 [119]:

$$CV\% = \frac{s}{M} \times 100 \quad (1)$$

Na qual: s = desvio-padrão das recuperações e M = média das recuperações.

A precisão foi determinada a partir dos ensaios de repetibilidade, utilizou-se o mesmo método, para a mesma amostra, no mesmo laboratório, pelo mesmo operador, usando o mesmo equipamento, com análises realizadas em dias alternados, realizando-se três ensaios; e os resultados foram expressos em termos dos coeficientes de variação (CV). Enquanto, a exatidão foi determinada pelos valores de recuperação, obtidos a partir de ensaios de fortificação de amostras de APP2 em três níveis (3, 8 e 15 µg L⁻¹). A Tabela 12 mostra os resultados para o teste de exatidão e de precisão.

Tabela 12: Eficiência da recuperação e coeficientes de variação para o método MSPE, na determinação de HPA na amostra APP2 de água produzida (n=3).

HPA	Fortificação (µg L ⁻¹)	Recuperação Média (%)	CV (%)
B(a)A	3	102,8	2,3
	8	101,0	2,9
	15	99,2	1,9
B(b)F	3	108,9	4,1
	8	103,3	1,6
	15	101,1	1,8
B(k)F	3	103,2	6,7
	8	99,9	2,6
	15	99,5	2,0
B(a)P	3	98,2	4,0
	8	99,9	0,6
	15	101,9	3,0
D(a,h)A	3	96,0	4,2
	8	98,5	1,5
	15	99,8	1,8

Os valores de recuperação para os HPA foram calculados desconsiderando a concentração dos referidos na amostra de água produzida, os quais foram apresentados na Tabela 11 (item 4.9), e apresentaram níveis de

recuperação de 96,0 – 108,9 %, os quais encontram-se dentro do intervalo estabelecido por Ribani *et al.* [116] de 70 – 120%. Os valores obtidos para o CV estão entre 0,6 – 6,7 %, representando uma elevada precisão, visto que os valores estão bem abaixo do proposto por Ribani *et al.* (até 20%) [116].

Os valores de recuperação e coeficiente de variação obtidos para os HPA para níveis de fortificação de 3, 8 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ indicaram que o método foi exato e preciso para a quantificação desses compostos em amostras de AP.

4.9.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) são parâmetros que estão relacionados à capacidade do método proposto identificar os analitos em baixas concentrações [118].

O LD de um procedimento analítico é a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser detectada com um nível aceitável de exatidão e precisão, mas não necessariamente quantificado [120, 121]. O LQ é a menor quantidade de um analito numa amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão adequada [122].

Diferentes procedimentos podem ser aplicados para a determinação de LD e LQ: método visual, método da relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica; e a escolha entre um deles deve levar em consideração a técnica analítica utilizada e o grau de confiabilidade estatística necessária [116]. Assim, o limite de detecção foi determinado pelo método visual realizando análises de diluições de soluções padrão em triplicata com concentrações conhecidas dos HPA. O valor do LD foi estabelecido quando não sendo possível a distinção entre a área do analito e o ruído. Enquanto que para o LQ foi atribuído um fator 3 vezes superior ao limite de detecção para cada composto [117].

A Tabela 13 fornece os valores de LD e LQ obtidos para os HPA em estudo, em comparação ao método 610 da EPA [123], sendo que o limite de detecção do método pode diferir, dependendo da natureza dos interferentes da

matriz da amostra [123]. Os LD variaram entre 0,015 a 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os LQ entre 0,045 a 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 13: Limite detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método desenvolvido em comparação ao do EPA.

HPA	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) EPA
BaA	0,020	0,060	0,013
BbF	0,018	0,054	0,018
BkF	0,015	0,045	0,017
BaP	0,018	0,054	0,023
DahA	0,020	0,060	0,030

Os valores obtidos para o LD do referido trabalho estão em consonância com os apresentados pela EPA. Vale ressaltar que os valores fornecidos pelo EPA não são específicos para amostras de água produzida, porque não existe um método padrão para extração, ou limite máximo de analito para essa tipo de amostra [123].

4.10 Aplicação do método em amostra de água produzida

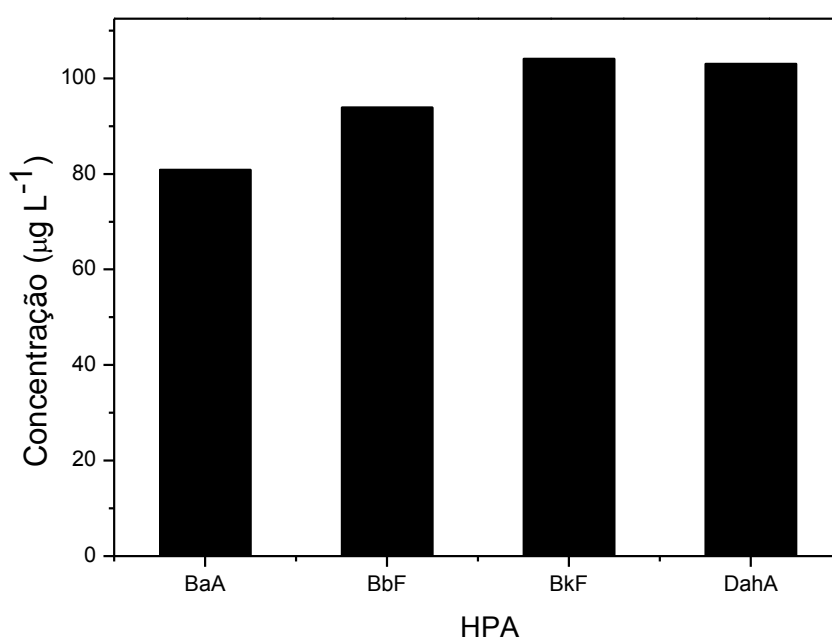
As amostras de água produzida foram fornecidas pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB-UFS). Para a avaliação da eficiência do método analítico, com aplicação em amostras reais, foram utilizadas duas amostras de diferentes poços, sendo denominados APP1 e APP2. A água produzida do APP1 foi fortificada com uma solução conjunta padrão de HPA a uma concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A Figura 21 mostra valores de dessorção dos HPA entre 81 a 104 $\mu\text{g L}^{-1}$, considerando que a concentração inicial na etapa de adsorção foi de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Não foi avaliada a capacidade adsorptiva na amostra real, devido a não viabilidade técnica da quantificação dos HPA por injeção direta, de uma matriz complexa, a qual poderia comprometer o sistema cromatográfico. Para os HPA de maiores massas molares, os valores de recuperação foram maiores, o que está em

consonância com dos dados apresentados na Figura 13 (item 4.4) que evidenciaram valores de adsorção/dessorção superiores para os HPA de maiores massas.

Apesar da complexidade da amostra real, foi obtida uma excelente recuperação dos HPA com tempo de extração de 5 min. A metodologia proposta eliminou a etapa de condicionamento do adsorvente na coluna de SPE, o que reduziu o tempo e a quantidade de solvente, e não se fez necessário a etapa de limpeza do adsorvente, empregada muitas vezes na SPE, o que torna o presente método mais rápido.

Figura 21: Dessorção dos HPA em água produzida APP1 fortificada com $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: 10 mL de acetato de etila, 2,5 min em ultrassom e 20 mg de FeSt. (Desvio padrão respectivamente, 0,8; 0,7; 0,9 e 0,6, em $\mu\text{g L}^{-1}$.)



Na Figura 22 são apresentados os cromatogramas obtidos após a aplicação da MSPE na APP1 sem a fortificação, juntamente com o cromatograma de uma solução controle conjunta com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de B(a)A, B(b)F, B(k)F e D(a,h). É possível observar os picos referentes aos HPA em estudo e alguns outros picos, certamente de HPA de menor peso molecular e/ou interferentes. O primeiro pico referente ao B(a)A não é possível observar de forma eficiente no cromatograma do APP1, o que pode estar relacionado a uma

sobreposição de picos de outros compostos nesse determinado tempo (17,5 – 19,0 minutos).

A concentração dos HPA presentes na amostra de APP1 foi determinada. Os valores podem ser observados na Tabela 14. As concentrações dos HPA quantificados foram de 0,63 – 1,66 $\mu\text{g L}^{-1}$ na APP1 e de 0,54 – 1,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ na APP2, além da quantificação de mais um HPA, o Benzo(a)Pireno (quantificado usando a curva de calibração do Tópico 4.9.1). Os valores de HPA encontrados são superiores aos valores máximos permitidos para água salina, onde muitas vezes esse rejeito é descartado. A diferença das concentrações dos HPA dos diferentes poços (APP1 e APP2) corrobora Gabardo *et al.*, 2011 [6], que afirmam que a composição dos analitos presentes na água produzida pode apresentar variações de acordo com o poço de origem. Os resultados evidenciaram a necessidade do monitoramento dos HPA nessa matriz, em virtude do descarte no ambiente marinho de grandes volumes, bem como a elaboração de uma legislação que defina valores máximos permitidos de HPA em água produzida, uma vez que os valores são bem superiores aos da Resolução do Conama, que são 0,018 e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para águas doces de classe I, e águas salinas de classes I e II, respectivamente.

Figura 22: Cromatograma da dessorção em APP1 e na solução controle conjunta de HPA na concentração 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: 10 mL de acetato de etila, 2,5 min em ultrassom e 20 mg de FeSt.

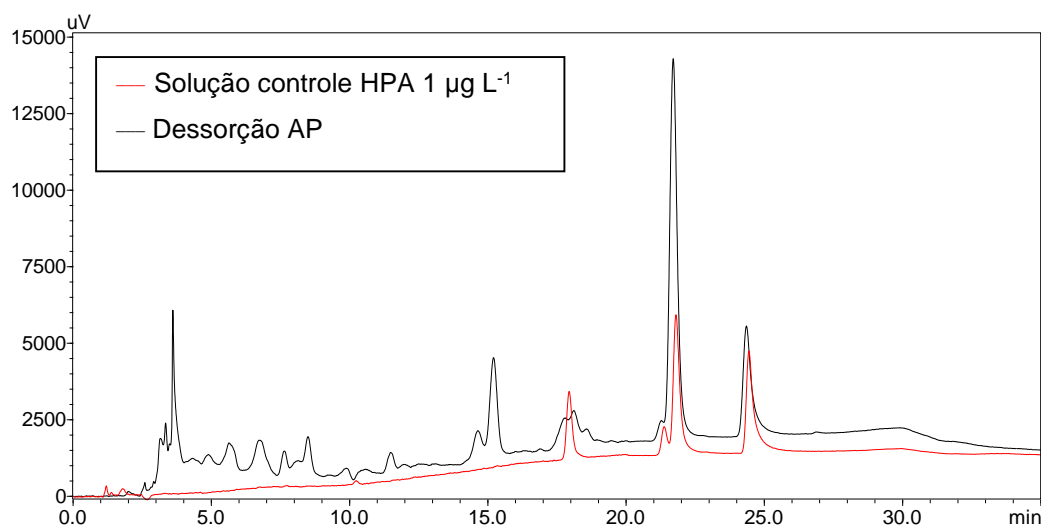


Tabela 14: Concentração dos HPA nas amostras de água produzida (AP).

HPA	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	APP1	APP2
B(a)A	1,66	1,62
B(b)F	0,63	1,13
B(k)F	1,66	0,54
B(a)P	-	1,05
D(a,h)A	1,12	0,68

4.11 Extração em fase sólida

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* não possui uma metodologia SPE para HPA em amostras de água, sendo sua metodologia padrão de extração para amostra de água a LLE [124]. Por outro lado, o método de extração de HPA em água definido pela EPA é de difícil reprodução, devido à necessidade de equipamentos mais sofisticados, além de volume excessivo de amostra e de adsorvente [125]. Assim, foi definido para teste de comparação a metodologia de SPE desenvolvida por Zhou *et al.* [80], já que o mesmo foi citado mais de 1700 vezes em trabalhos utilizando a SPE em amostras de água.

Os testes foram conduzidos na amostra APP2 sem a fortificação e um segundo teste foi realizado fortificando a água produzida com adição de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ da solução conjunta de HPA (BaA, BbF, BkF, BaP e DahA). Na Figura 23 (amostra sem enriquecimento) foi possível observar a presença de picos dos HPA em estudo e picos que podem estar associados a presença de outros HPA de menor massa molecular, que corroboram o estudo de Gabardo *et al.* [6]. A presença de picos bem intensos no intervalo de 2,5 a 5 minutos dificultam a visualização dos picos referentes aos HPA, B(a)P e D(a,h)A, e impossibilitaram a quantificação devido a sua baixa intensidade. Os picos mais intensos estão relacionados a interferente. Isto já seria esperado devido à complexidade da amostra e principalmente por não ter sido realizada uma etapa de *clean up*.

Para o ensaio da amostra fortificada com $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 24), foi percolado 100 mL de amostra e utilizado 10 mL de solução extratora (acetato de etila). Os HPA utilizados na fortificação foram concentrados 10 vezes e os valores de concentração total dos HPA (fortificado mais os presentes na amostra) são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Concentração total dos HPA utilizando SPE, adaptado por Zhou *et al.* [80]

HPA	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
BaA	25,23
BbF	27,37
BkF	16,14
BaP	23,68
DahA	15,15

A Tabela 16 apresenta uma comparação entre os valores das concentrações dos HPA extraídos utilizando os métodos SPE e MSPE. É possível inferir que os valores obtidos com o método MSPE foram maiores do que os de SPE. O método MSPE apresentou maior sensibilidade e eficiência na extração de HPA em amostra de AP, visto que foram utilizados para o referido ensaio amostra do mesmo poço da AP (APP2). O método MSPE também apresentou outras vantagens, como: menor tempo de extração e a possibilidade de reutilização do adsorvente, além de possuir menos etapas no processo de extração, sendo de maior facilidade de execução.

Tabela 16: Comparação das concentrações dos HPA B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P e D(a,h)A.

HPA	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) SPE menos o padrão adicionado	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) MSPE
B(a)A	1,02	1,62
B(b)F	1,24	1,13
B(k)F	0,11	0,54
B(a)P	0,87	1,05
D(a,h)A	0,015	0,68

Figura 23: Cromatograma obtido com método SPE de Zhou *et al.* [80]. Condições experimentais: 100 mL de amostra APP2 sem enriquecimento, cartucho C18 250 mg e 10 mL de acetato de etila para eluição.

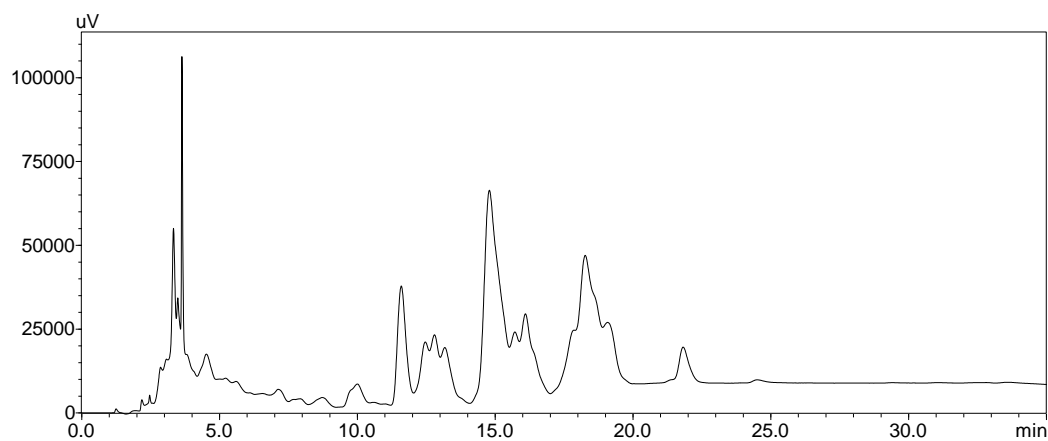
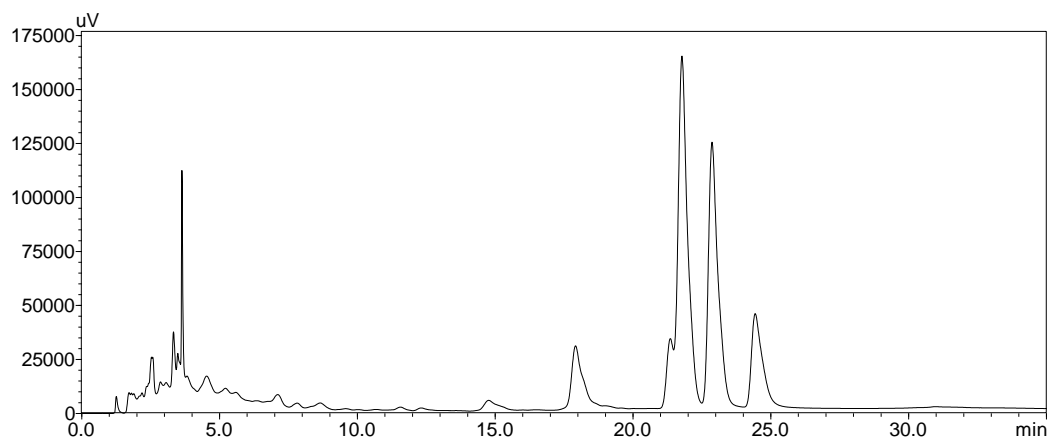


Figura 24: Cromatograma obtido com método SPE de Zhou *et al.* [80]. Condições experimentais: 100 mL de amostra com enriquecimento de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ da solução conjunta dos HPA B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P e D(a,h)A, cartucho C18 250 mg e 10 mL de acetato de etila para eluição.



5 CONCLUSÃO

Os dados de DRX e FTIR evidenciaram a eficiência da síntese na obtenção dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos FeSt, FeCt e FeCc utilizando mesocarpo de coco ou água com elevado teor de MON, além da pureza do material e a presença de grupos funcionais que favoreceram a adsorção dos HPA.

O material híbrido FeSt mostrou-se mais eficiente na adsorção dos HPA, e sua capacidade adsorptiva permaneceu constante para os HPA. Os principais mecanismos que descrevem a adsorção dos HPA são as interações hidrofóbicas e as interações $\pi - \pi$, sendo esta última a mais importante. A melhor eficiência de FeSt está associada à presença dos grupos SO_4 que permitem interações $\pi - \pi$ das duplas ligações do adsorvente com o adsorvato.

A extração em fase sólida utilizando a FeSt como adsorvente mostrou-se eficaz com valores de recuperação de 81 a 104 % para os HPA B(a)A, B(b)F, B(k)F e D(a,h)A na água produzida, destacando o grande potencial do FeSt como suporte sólido para extração de HPA para amostras de AP.

Além disso, o material híbrido FeSt apresentou vantagem na reutilização de até quatro ciclos de adsorção/dessorção principalmente para os HPA com maior massa molar. Quando comparados os valores de recuperação do presente método (MSPE) com o SPE (utilizando a metodologia adaptada de Zhou *et al.*,) [80] o MSPE apresentou valores de recuperação superiores ao SPE, implicando em maior sensibilidade, o que é de suma importância quando se faz necessário a aplicação de métodos em amostras com baixas concentrações de analitos.

A validação do método (linearidade, exatidão, precisão, LD e LQ) aponta de maneira eficiente a sensibilidade do método, o qual pode ser empregado na análise de amostra com HPA em baixas concentrações.

Dessa maneira, o presente trabalho evidenciou o potencial tecnológico, econômico e ambiental da presente metodologia analítica no monitoramento dos HPA, B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P e D(a,h)A em água produzida, ao tempo que atendeu critérios da química analítica verde, em virtude do método ter

proporcionado a utilização de solvente menos tóxico (acetato de etila), redução da massa do adsorvente e do volume de solvente, e de forma significativa o tempo de análise.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Han, D.; Currell, M. J. Persistent organic pollutants in China's surface water systems. *Science of The Total Environment*. **2016**, 580, 602 – 625.
- [2] Zhang, A.; Zhao, S.; Wang, L.; Yang, X.; Zhao, Q.; Fan, J.; Yuan, X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 113, 592 – 599.
- [3] Silva, S. A. D.; Sampaio, G. R.; Torres, E. A. F. S. Optimization and validation of a method using UHPLC-fluorescenc for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in cold-pressed vegetable oils. *Food Chemistry*. **2016**, 221, 809 – 814.
- [4] IARC: International Agency for Research on Cancer (2010). Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol1-42/mono35.pdf>>. Acesso em 06/2017.
- [5] IARC: International Agency for Research on Cancer (2012). Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F.pdf>>. Acesso em 06/2017.
- [6] Gabardo, I. T.; Platte, E. B.; Araujo, A. S.; Pulgatti F. H. Evaluation of produced water from Brazilian offshore platforms. *Produced Water*, Springer, New York, New York. **2011**, 89–113.
- [7] Venkatesan, A.; Wankat, P. C. Produced water desalination: An exploratory study. *Desalination*. **2017**, 404, 328 – 340.
- [8] Binet, M. T.; Stauber, J. L.; Winton, T. The effect of storage conditions on produced water chemistry and toxicity. Cap. 7 In: *Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies*. Lee, K. & Neff, J. Springer Science, **2011**.
- [9] Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução N° 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as

condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 de março de 2005.

[10] Harman, C.; Brooks, S.; Sundt, R. C.; Meier, S.; Grung, M. Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges. *Marine Pollution Bulletin*, **2011**, 63, 141 – 148.

[11] Jain, P.; Sharma, M.; Dureja, P.; Sarma, P. M.; Lal, B. Bioelectrochemical approaches for removal of sulfate, hydrocarbon and salinity from produced water. *Chemosphere*. **2017**, 166, 96 – 108.

[12] Li, L.; Al-Muntasheri, G. A.; Liang, F. A Review of Crosslinked Fracturing Fluids Prepared with Produced Water. *Petroleum*. **2016**, 2, 313 – 323.

[13] Rahm, B. G.; Bates, J. T.; Bertoia, L. R.; Galford, A. E.; Yoxtheimer, D. A.; Riha, S. J. Wastewater management and Marcellus Shale gas development: trends, drivers, and planning implications. *Journal of Environmental Management*. **2013**, 120, 105 – 113.

[14] Camarillo, M. K.; Domen, J. K.; Stringfellow, W. T. Physical-chemical evaluation of hydraulic fracturing chemicals in the context of produced water treatment. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 183, 164 – 174.

[15] Mahgoub, H. A. Extraction Techniques for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples. *Internation Journal of Science and Research*. **2016**, 5, 268 – 272.

[16] Tornero, V.; Hanke, G. Chemical contaminants entering the marine environment from sea-based sources: A review with a focus on European seas. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 112, 17 – 38.

[17] Jardim, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Scientia Chromatographica*. **2010**, 2, 13 – 25.

- [18] Naing, N. N.; Li, S. F. Y.; Lee, H. k. Magnetic micro-solid-phase-extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of Chromatography A*. **2016**, 1440, 23 – 30.
- [19] Pan, D.; Wang, J.; Chen, C.; Huang, C.; Cai, Q.; Yao, S. Ultrasonic assisted extraction combined with titanium-plate based solid phase extraction for the analysis of PAHs in soil samples by HPLC-FLD. *Talanta*. **2013**, 108, 117 – 122.
- [20] Siemers, A. -K.; Manz, J. S.; Palm, W. -U.; Ruck, W. K. L. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea. *Chemosphere*. **2015**, 122, 105 – 114.
- [21] Yaping, L.; Qi, L.; Shen, Y.; Ma, H. Facile preparation of surface-exchangeable core@shell iron oxide@gold nanoparticles for magnetic solid-phase extraction: Use of gold shell as the intermediate platform for versatile adsorbents with varying self-assembled monolayers. *Analytica Chimica Acta*. **2014**, 811, 36 – 42.
- [22] Costa, J. A. S.; Jesus, R. A.; Silva, C. M. P.; Romão, L. P. C. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Powder Technology*. **2017**, 308, 434 – 441.
- [23] Jose, N. M.; Prado, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*. **2005**, 28, 281 – 288.
- [24] Rybak, A.; Rybak, A.; Kaszuwara, W.; Awietjan, S.; Jaroszewicz, J. The rheological and mechanical properties of magnetic hybrid membranes for gas mixtures separation. *Materials Letters*. **2016**, 183, 170 – 174.
- [25] Tang, Y.-M.; Junaid, M.; Niu, A.; Deng, S.; Pei, D-. S. Diverse toxicological risks of PAHs in surface water with an impounding level of 175m in the Three Gorges Reservoir Area, China. *Science of The Total Environment*. **2016**, 580, 1085 – 1096.

- [26] Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): Uma revisão metodológica. *Química Nova*. **2000**, 6, 765 – 773.
- [27] Pinheiro, L. S.; Fernandes, P. R. N.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Soares, J. B.; Soares, S. A.; Freire, J. A. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons from asphalt binder: extraction and characterization. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2009**, 20, 222 – 228.
- [28] Chávez, I. P. A. Dos teores de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em aguardentes acondicionadas em tonéis de Carvalho. Dissertação de mestrado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2015**.
- [29] Simoneit, B. R. T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*. **2002**, 17, 129 – 162.
- [30] Lopes, W. A.; Andrade, J. B. Fontes, Formação, Reatividade e Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*. **1996**, 19, 497 – 516.
- [31] Ivshina, I.; Kostina, L.; Krivoruchko, A.; Kuyukina, M.; Peshkur, T.; Anderson, P.; Cunningham, C.; Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil spiked with model mixtures of petroleum hydrocarbons and heterocycles using biosurfactants from *Rhodococcus ruber* IEGM 231. *Journal of Hazardous Materials*. **2016**, 312, 8 – 17.
- [32] Dórea, H. S.; Bispo, J. R. L.; Aragão, K. A. S.; Cunha, B. B.; Navickiene, S.; Alves, J. P. H.; Romão, L. P. C.; Garcia, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*. **2007**, 85, 234 – 238.
- [33] Zheng, B.; Wang, L.; Lei, K.; Nan, B. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China. *Chemosphere*. **2016**, 149, 91 – 100.

- [34] USEPA - Environmental Protection Agency. How to effectively recover free product at leaking underground storage tanks sites – a guide for state regulators. Washington, **1996**. p. 165.
- [35] Meire, R. O.; Azeredo, A.; Torres, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos. *Oecologia. Brasiliensis*. **2007**, 11, 188 – 201.
- [36] Qian, X.; Liang, B.; Fu, W.; Liu, X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the intertidal zone of Bohai Bay, Northeast China: Spatial distribution, composition, sources and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*. **2016**, 122, 349 – 358.
- [37] Leão, M. B. C.; Pavão, A. C.; Espinoza, V. A. A.; Taft, C. A.; Bulnesd, E. P. A multivariate model of chemical carcinogenesis, *Journal of Molecular Structure*. **2005**, 719, 129 – 135.
- [38] Migahed, M. A.; Hegazy, M. A.; Al-Sabagh, A. M. Synergistic inhibition effect between Cu^{2+} and cationic gemini surfactant on the corrosion of downhole tubing steel during secondary oil recovery of old wells. *Corrosion Science*. **2012**, 61, 10 – 18.
- [39] Motta, A. R. P.; Borges, C. P.; Kiperstok, A.; Esquerre, K. P.; Araujo, P. M.; Branco, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. *Engenharia Sanitária Ambiental*. **2013**, 18, 15 – 26.
- [40] Gomes, A. P. P. Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais. Dissertação de mestrado em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2014**.
- [41] Wandera, D.; Wickramasinghe, S. R.; Husson, S. M. Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water. *Journal of Membrane Science*. **2011**, 373, 178 – 188.

[42] Dickhout, J. M.; Moreno, J.; Biesheuvel, P. M.; Boels, L.; Lammertink, R. G. H.; de Vos, W. M. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2017**, 487, 523–534.

[43] Neff, J.; Lee, K.; Deblois, E.M. Produced water: Overview of composition, fates and effects. Cap. 1 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p. **2011**.

[44] E&P FORUM. Monitoring Oil in Produced Water Discharged into the sea: A review of current & emerging practices. Report no 2.78/285, **1999**.

[45] Tellez, G. T.; Nirmalakhandan, N.; Gardea-Torresdey, J. L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research*. **2002**, 6, 455 – 470.

[46] Brasil. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução Nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

[47] Lanças, F.M. Extração em fase solida - SPE. São Carlos, SP: RIMA, 2004.

[48] Llasera, M. P. G.; Cicourel, A. R. G-. On-line SPE chromatography with spectrophotometric diode array detection as a simple and advantageous choice for the selective trace analysis of benzo(a)anthracene degradation products from microalgae. *Talanta*. **2017**, 165, 584 – 592.

[49] Dórea, H. S.; Lopes, G. W. Aplicação da técnica de dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) na análise de pesticidas em quiabo por CG-EM. *Química Nova*. **2004**, 27, 892 – 896.

[50] Gebara, S. S.; Ré-poppi, N.; Nascimento, A. L. C. S.; Junior, J. L. R. Lopes, W. A.; Andrade, J. B. Métodos para análises de HPA e BTEX em ágrpuas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. *Química Nova*. **2013**, 36, 1030 – 1037.

- [51] Cavalcante, R. M.; Lima, D. M.; Correia, L. M.; Nascimento, R. F.; Silveira, E. R.; Freire, G. S. S.; Viana, R. B. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova*. **2008**, 31, 1371 – 1377.
- [52] Barrionuevo, W. R.; Lanças, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. *Química Nova*. **2001**, 24, 172 – 175.
- [53] Campos, C. D. M.; Campos, R. P. S.; Silva, J. A. F.; Jesus, D. P.; Orlando, R. M. Preparo de amostras assistido por campo elétrico: Fundamentos, avanços aplicações e tendências. *Química Nova*. **2015**, 38, 1093 – 1106.
- [54] Oladipo, A. A.; Gazi, M. Efficient boron abstraction using honeycom-like porous magnetic hybrids: Assessment of Techno-economic recovery of boric acid. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 183, 917 – 924.
- [55] Vasconcelos, I.; Fernandes, C. Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **2017**, 89, 41 – 52.
- [56] Silva, A. K.; Neto, E. S.; Viana, L. H.; Lanças, F. M.; Nazario, C. E. D. Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. *Scientia Chromatographica*. **2016**, 8, 239 – 256.
- [57] Pérez, R. A.; Alberto, B.; Ferriz, M. Analysis of macrolide antibiotics in water by magnetic solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. **2017**, 146, 79 – 85.
- [58] Zhang, S.; Yao, W.; Ying, J.; Zhao, H. Polydopamine-reinforced magnetization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the air-water environment. *Journal of Chromatography A*. **2016**, 1452, 18 – 26.

- [59] Zhu, S.; Chen, B.; He, M.; Huang, T.; Hu, B. Speciation of mercury in water and fish samples by HPLC-ICP-MS after magnetic solid phase extraction. *Talanta*. **2017**, 171, 213 – 219.
- [60] Bagheri, A.; Taghizadeh, M.; Behbahani, M.; Asgharinezhad, A. A.; Salarian, M.; Dehghani, A.; Ebrahimzadeh, H.; Amini, M. M. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples. *Talanta*. **2012**, 99, 132 – 139.
- [61] Zhang, L.; Wu, H.; Liu, Z.; Gao, N.; Du, L.; Fu, Y. Ionic liquid-magnetic nanoparticle microextraction of Safranin T in food samples. *Food Analytical Methods*. **2015**, 8, 541 – 548.
- [62] Soleimani, M.; Ahmadi, M.; Madrakian, T.; Afkhami, A. Magnetic solid phase extraction of rizatriptan in human urine samples prior to its spectrofluorimetric determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2018**, 254, 1225 – 1233.
- [63] Shi, Y.; Wu, H.; Wang, C.; Guo, X.; Du, J.; Du, L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD. *Food Chemistry*. **2016**, 199, 75 – 90.
- [64] Maya, F.; Cabello, C. P.; Frizzarin, R. M.; Estela, J. M.; Palomino, G. T.; Cerdà, V. Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons. *Trends in Analytical Chemistry*. **2017**, 90, 142 – 152.
- [65] Obara, P. A.; Sarmiento, V. H. V.; Ribeiro, S. J. L.; Nalin, M.; Molina, C. PWA-diureasils organic-inorganic hybrids. Photochromism and effect of the organic chain length. *Optical Materials*. **2015**, 46, 64 – 69.
- [66] Aguiar, F. P.; Costa, I. F.; Espinola, J. G. P.; Faustino, W. M.; Moura, J. L.; Brito, H. F.; Paolini, T. B.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenediaminetetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands. *Journal of Luminescence*. **2016**, 170, 538 – 546.

- [67] Sarmiento, V. H. V. Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano – PMMA preparados pelo processo sol-gel. Tese de doutorado em química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, **2005**.
- [68] Kickelbick, G. Hybrid Materials: synthesis, characterization and applications. Wiley-VCH, **2007**, 498.
- [69] Benvenutti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. Química Nova. **2009**, 32, 1926 – 1933.
- [70] Sanpo, N.; Berndt, C. C.; Wen, C.; Wang, J. Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. Acta Biomaterialia. **2013**, 9, 5830-5837
- [71] Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. Review. Science and Technology of Advanced Materials. **2015**, 16, 1-43.
- [72] Ahalya, K.; Suriyanarayanan, N.; Ranjithkumar, V. Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **2014**, 372, 208–213.
- [73] Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Rocha, L. A.; De Faria, E. H.; Silva, M. L. A.; Luz, P. P.; Bandeira, L. C.; Cestari, A.; Fernandes, C. N. Biomaterials and sol-gel process: a methodology for the preparation of functional materials. **2011**, *INTECH* Open Access Publisher
- [74] Alsohaimi, I. H.; Wabaidur, S. M.; Kumar, M.; Khan, M. A.; Alothman, Z. A.; Abdalla, M. A. Synthesis, characterization of PMDA/TMSPEDA hybrid nano-composite and its applications as an adsorbent for the removal of bivalent heavy metals ions. Chemical Engineering Journal. **2015**, 270, 9 – 21.

- [75] Medeiros, I. A. F.; Moriyama, A. L. L.; Souza, C. P. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. *Ceramics International*. **2017**, 43, 3962 – 3969.
- [76] Tian, J.; Xu, J.; Zhu, F.; Lu, T.; Su, C.; Ouyang, G. Application of nanomaterials in sample preparation. *Journal of Chromatography A*. **2013**, 1300, 2 – 16.
- [77] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Dragne, M.; Stanica, N.; Munteanu, C.; Preda, S.; Oprea, O. Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for Pb(II) ions. *Ceramics International*. **2015**, 41, 13553-13560.
- [78] Hu, C.; He, M.; Chen, B.; Zhong, C.; Hu, B. Sorptive extraction using polydimethylsiloxane/metal–organicframework coated stir bars coupled with high performance liquidchromatography-fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. **2014**, 1356, 45–53.
- [79] Jesus, J. H. F.; Cunha, G. da C.; Cardoso, E. M. C.; Mangrich, A. S.; Romão, L. P. C. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic hydrocarbons. *Journal of Environmental Management*. **2017**, 200, 186 – 195.
- [80] Zhou, J. L.; Hong, H.; Zhang, Z.; Maskaoui, K.; Chen, W. Multi-Phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research*. **2000**, 34, 2132 – 2150.
- [81] Cunha, G. C.; Romão, L. P. C.; Macedo, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. *Powder Technology*. **2014**, 254, 344-351.
- [82] Barbosa, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa, MG: Ed. UFV, **2007**.

- [83] Tan, K. H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. **2014**, CRC Press.
- [84] Amir, S.; Jouraiphy, A.; Meddich, A.; El Gharous, M.; Winterton, P.; Hafidi, M. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 177, 524-529.
- [85] Landgraf, M. D.; Silva, S. C.; Rezende, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. *Analytica Chimica Acta*. **1998**, 368, 155-164.
- [86] Bui, N. Q.; Fongarland, P.; Rataboul, F.; Dartiguelongue, C.; Charon, N.; Vallée, C.; Essayem, N. FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignina from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. *Fuel Processing Technology*. **2015**, 134, 378 – 386.
- [87] Araujo, B. R.; Reis, J. O. M.; Rezende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Wisniewski, Jr. A.; Dick, D. P.; Romao, L. P. C. Application of térmite nest for adsorption of Cr(VI). *Journal of Environmental Management*. **2013**, 129, 216 – 223.
- [88] Rubio, C.; Ott, C.; Amiel, C.; Moral, I. D-; Travert, J.; Mariey, L. Sulfato/thiosulfate reducing bacteria characterization by FT-IR spectroscopy: A new approach to biocorrosion control. *Journal of Microbiological Methods*. **2006**, 64, 287 – 296.
- [89] Linet, J. M.; Dinakaran, S.; Das, S. J. Optical and microhardness studies on unidirectional grown triaqua glycine sulfato zinc (II): A semiorganic NLO crystal. *Journal of Alloys and Compounds*. **2011**, 509, 3832 – 3836.
- [90] Yang, K.; Qi, L.; Wei, W.; Wu, W.; Lin, D. Prediction of the sorption capacities and affinities of organic chemicals by XAD-7. *Environmental Science and Pollution Research*. **2016**, 23, 1060 – 1070.
- [91] Avazpour, L.; Khajeh, M. A. Z.; Toroghinejad, M. R.; Shokrollahi, H. Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG

precursos-based route and their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 637, 497 – 503.

[92] Rajendran, K.; Karunagaran, V.; Mahanty, B.; Sen, S. Biosynthesis of hematite nanoparticles and its cytotoxic effect on HepG2 cancer cells. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2015**, 74, 376 – 381.

[93] Kim, K. C.; Yoon, T.-U.; Bae, Y. -S. Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2016**, 224, 294 – 301.

[94] Zhang, S.; Niu, H.; Cai, Y.; Zhao, X.; Shi, Y. Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄. *Chemical Engineering Journal*. **2010**, 158, 599–607.

[95] Chen, X.; Chen, G.; Chen, L.; Chen, Y.; Lehmann, J.; McBride, M. B.; Hay, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 8877–8884.

[96] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, R.S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas, SP: UNICAMP, 2006.

[97] Gómez, A. B.; Rubio, S.; Bendito, D. P. Determination of priority carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater and surface water by coacervative extraction and liquid chromatography–fluorimetry. *Journal of Chromatography A*. **2008**, 1203, 168–176.

[98] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. www.anvisa.gov.br. Acesso em 02/01/2017.

[99] INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos*, DOG-CGCRE-008, Revisão 2, 2007.

[100] [Sistemasinter](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/produto_consulta_completa.asp). Disponível em http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/produto_consulta_completa.asp >. Acesso em 06/2017

- [101] Yang, K.; Yang, J.; Jiang, Y.; Wu, W.; Lin, D. Correlations and adsorption mechanisms of aromatic compounds on a high heat temperature treated bamboo biochar. *Environmental Pollution*. **2016**, 210, 57 – 64.
- [102] Crisafulli, R.; Milhome, M. A. L.; Cavalcante, R. M.; Silveira, E. R.; Keukeleire, D.; Nascimento, R. F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technology*. **2008**, 99, 4515–4519.
- [103] Lattao, C.; Cao, X.; Mao, J.; Rohr, K. S.; Pignatello, J. J.. Influence of molecular structure and adsorbent properties on sorption of organic compounds to a temperature series of wood chars. *Environmental Science e Technology*. **2014**, 48, 4790 – 4798.
- [104] Atkins, P.; Paula, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. W. H. Freeman and Company. 2006.
- [105] Nayak, B.; Dahmoune, F.; Moussi, K.; Remini, H.; Dairi, S.; Aoun, O.; Khodir, M.. Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction for recovery of polyphenols from *Citrus sinensis* peels. *Food Chemistry*. **2015**, 187, 507 – 516.
- [106] Wang, W.- X.; Yang, T.- J.; Li, Z.- G.; Jong, T.- T.; Lee, M.- R.. A novel method of ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of trace organoarsenic compounds in edible oil. *Analytica Chimica Acta*. **2011**, 690, 221 – 227.
- [107] Chung, R.- J.; Leong, M.- I.; Huang, S.- D.. Determination of nitrophenols using ultrahigh pressure liquid chromatography and a new manual shaking-enhanced, ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on solidification of a floating organic droplet. *Journal of Chromatography A*. **2012**, 1246, 55 – 61.
- [108] Manariotis, I. D.; Karapanagioti, H. K.; Chrysikopoulos, C. V.. Degradation of PAHs by high frequency ultrasound. *Water Research*, **2011**, 45, 2587 – 2594.

- [109] Vidal, C. B.; Barros, A. L.; Moura, C. P.; Lima, A. C. A.; Dias, F. S.; Vasconcellos, L. C. G.; Fachine, P. B. A.; Nascimento, R. F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2011**, 357, 466 – 473.
- [110] Oliveira, C. M. R. C. M.; Cardoso, K. M.; Souza, M. M.; Santos, J. S.; Santos M. L. P. Validação de um método prático para determinação de níveis de amoxicilina em águas naturais por CLAE-UV e sua aplicação na qualidade ambiental. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*. **2015**, 74(4), 361 – 370.
- [111] BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RE n° 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da União, Brasília, 2003.
- [112] CHAN, C.C. Principles and practices of analytical method validation: validation of analytical methods is time-consuming but essential. *The Quality Assurance Journal*. **2011**, 14, 61 – 64.
- [113] Haeckel, R.; Sonntag, O. Validation of quantitative analytical procedures in laboratory Medicine. *Journal of Laboratory Medicine*. **2012**, 36, 111 – 118.
- [114] Bonfilio, R.; Cazedey, E.C.L.; Araújo, M.B.; Salgado, H.R.N. Analytical validation of quantitative high-performance liquid chromatographic methods in pharmaceutical analysis: A practical approach. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. **2012**, 42, 87 – 100.
- [115] Aragão, N.M.; Veloso, M.C.C.; Andrade, J.B. Validação de métodos cromatográficos de análise - um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da "Química Verde" na determinação de metilxantinas em bebidas. *Química Nova*. **2009**, 32, 2476 – 2481.
- [116] Ribani, M.; Bottoli, C.B.G.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; Melo, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. **2004**, 27, 771 – 780.
- [117] Leite, F. Validação em análise química, 5ª Ed.; Campinas, SP: Editora Átomo, **2008**.

- [118] Rodríguez, L. C-.; González, M. G. B-.; Viñas, M. S-.; Casado, A. G-.; Sáez, A. M. G-. Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences. *Journal of Chromatography A*. **2007**, 1158, 33 – 46.
- [119] Brito, N. M.; Junior, O. P. A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégias e discussão. *Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. **2003**, 13, 129 – 146.
- [120] Ravichandran, V.; Shalini, S.; Sundram, K. M.; Rajak, H. Validation of analytical methods – strategies & importance. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. **2010**, 2, 18 – 22.
- [121] INMETRO, Orientação sobre validação de Métodos analíticos. DOQCGCRE-008, Revisão 04, Julho de **2010**.
- [122] Raja, M. G.; Kumar, B. V.; Raju, K. N. G.; Geetha, G. Analytical Method Validation: An Updated Review. *International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry*. **2012**, 1, 64 – 71.
- [123] EPA. Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_610_1984.pdf>. Acesso em 2017.
- [124] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- [125] EPA. Disponível em <https://sampleprep.unitedchem.com/media/at_assets/tech_doc_info/EPA_8310.pdf>. Acesso em 06/2017.